

---

N° d'ordre:

# Conception et élaboration de substrats semiconducteurs nanostructurés : nouvelles applications en nanosciences

## THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 9 mars 2007

pour l'obtention des grades de

Docteur de l'université de la Méditerranée – Aix-Marseille II

Doctor rerum naturalium der Martin-Luther-Universität – Halle-Wittenberg  
(spécialité sciences de la matière)

par

Eric Moyen

### Composition du jury

*Président :* Mr. Bernard CARRIERE

*Rapporteurs :* Mme Sylvie ROUSSET  
Mr. Dominique MAILLY

*Examineur :* Mr. Wulf WULFHEKEL

*Directeurs :* Mme Margrit HANBUCKEN  
Mr. Jürgen KIRSCHNER

---

## Remerciements

---

*Je tiens tout d'abord à exprimer ma gratitude la plus profonde à M. Hanbücken d'avoir accepté de diriger cette thèse, de m'avoir offert tant de moyens pour travailler et la chance de la réaliser en cotutelle entre la France et l'Allemagne.*

*Cette cotutelle à été l'occasion de travailler à cheval entre deux laboratoires et je tiens à ce titre à remercier les directeurs respectifs du Centre de Recherche en Matière Condensée et Nanosciences (Marseille), J. Derrien, S. Safarov et C.R. Henry de m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire, ainsi que J. Kirschner, directeur du Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik (Halle), d'avoir accepté de codiriger cette thèse et de s'être battu pour la rendre administrativement possible.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à S. Rousset et D. Mailly d'avoir honoré ce travail de leur jugement, et à B. Carrière d'avoir présidé le jury de thèse.*

*Mes remerciements les plus sincères se porte également sur W. Wulfhekel, pour avoir été présent lors de la soutenance, mais surtout pour la richesse de ses idées, ses conseils permanent, et pour avoir grandement facilité mon intégration en Allemagne.*

*Je remerciement également F. Dulot de m'avoir recommandé pour cette thèse et M. Bienfait, directeur de l'école doctorale, de m'avoir accordée une bourse MNRT.*

*Côté France, ce travail à été réalisé au sein du groupe SUN et je remercie chaleureusement M. Macé, pour avoir partagé les joies de la préparation TEM à l'époque et pour assurer la relève maintenant (courage...!!), et L. Masson pour ses correction du manuscrit de thèse. Je m'incline avec humilité devant D. Chatain, inépuisable mine de connaissances sur la rencontre des matériaux et leurs formes d'équilibre, aini qu' E.J. Siem et W.C. Carter (MIT Boston) pour m'avoir initié aux joies d'Evolver. Je tiens*

---

également à remercier *S. Nitsche* pour avoir réalisé les magnifiques images MEB et TEM parsemant ce manuscrit et *F. Bedu* pour avoir galéré à percer du SiC avec un FIB. Mon attention se porte aussi sur *G. Arthaud* et *P. Bindzi* pour m'avoir fabriqué (dans l'urgence et avec célérité) bon nombre de pièces indispensables au bon fonctionnement de la manip, et sur l'ensemble du personnel technique du laboratoire pour tout les services rendus.

Côté Allemand, ces remerciements sont l'occasion de rattraper une irréparable erreur en remerciement chaleureusement *U. Schlickum* et *M. Etzkorn* pour leur aide inestimable dans la préparation des réseaux de pores sur le SiC. Bon nombre des travaux ont été réalisés dans le département de *U. Gösele*, au sein de l'équipe de *K. Nielsch*, et je leur exprime ma plus grande reconnaissance pour leur accueil. Je porte toute ma reconnaissance sur *W. Lee* pour avoir transmis ses connaissances sur l'électrochimie et la fabrication des membranes d'alumine à un petit physicien français, et toute mon affection sur *J. Sommerlatte* pour tout ! Je remercie également tout ceux qui ont participé de près ou de loin à nos expériences (dépôts de platine, de SiO<sub>2</sub>, de chrome, RIE, microscopie électronique...) avec un enthousiasme et une efficacité à la hauteur de la réputation allemande !

Cette thèse a aussi été l'occasion de travailler dans deux autres laboratoires, le CHREA de Nice et l'IEF d'Orsay. Je remercie profondément *P. Beauvillain* (IEF), chef de l'équipe, pour son accueil, et j'exprime toute ma reconnaissance à *G. Agnus* pour les nombreuses heures passées habillé en cosmonaute dans la salle blanche à s'acharner sur la gravure du SiC et à *T. Maroutian* pour ses conseils et ses corrections de manuscrit ! Toute ma reconnaissance à *A. Leycuras* (CHREA) pour son astuce, son génie et ses érosions du SiC, ainsi qu'à *M. Portail* son digne successeur et à *T. Bourgoïn* pour m'avoir fourni des couches minces de SiC.

Merci à tous les jeunes (et moins jeunes...!) de toutes les contrées, rencontrés au cours de cette thèse, complices des pauses café, des pots, des apéritifs, des sorties arrosées, culturelles, des nombreuses balades et autres ploufs en mer.

Merci aussi à tous les professeurs de l'université Henri Poincaré de Nancy, et en particulier à *T. Gourieux*, *B. Berche* et *D. Malterre*, les meilleurs profs de mécanique du point relativiste à symétrie quantique qui soient, et à *B. Kierren* pour m'avoir initié à la microscopie à effet tunnel (et pas mal d'autres choses...).

Merci à tous les potes, pour leur oreille (in-)attentive, leur (in-)intérêt pour mes travaux, et leur faculté à tout faire oublier ! Et un grand merci à mes parents, car ce ceux eux les responsables de tout ça ;-)!

---

## Table des matières

---

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Généralités sur les surfaces et la croissance cristalline</b>	<b>5</b>
1.1 Les surfaces . . . . .	5
1.1.1 Reconstructions de surface . . . . .	6
1.1.2 Anisotropie de l'énergie de surface : construction de Wulff . . . .	7
1.1.2.1. Illustration de l'anisotropie de l'énergie de surface . . .	8
1.1.2.2. Construction de Wulff . . . . .	9
1.1.3 Marches et surfaces vicinales . . . . .	11
1.2 La croissance . . . . .	13
1.2.1 Point de vue thermodynamique et modes de croissances . . . . .	14
1.2.2 Point de vue cinétique . . . . .	14
1.3 Croissance organisée . . . . .	17
<b>2 Dispositifs expérimentaux</b>	<b>19</b>
2.1 Dispositif ultra-vide . . . . .	19
2.1.1 Description générale . . . . .	19
2.1.2 Le microscope à effet tunnel à température variable (VT-STM) .	21
2.1.2.1. L'effet tunnel . . . . .	21
2.1.2.2. Application à la topographie . . . . .	22
2.1.2.3. Modèle de Tersoff et Hamann et interprétation des images STM . . . . .	23



2.1.2.4.	STM à température variable . . . . .	24
2.1.3	Remarques sur la technique . . . . .	26
2.2	Gravure ionique réactive (RIE) . . . . .	27
2.3	Microscopie électronique en transmission (TEM) . . . . .	30
2.3.1	Principe général . . . . .	30
2.3.2	Mode haute résolution . . . . .	33
2.4	Réacteur à hydrogène . . . . .	34
2.5	Membranes d'alumine poreuses . . . . .	35
2.5.1	Croissance des membranes . . . . .	36
2.5.2	Préparation des membranes . . . . .	37
2.5.3	Membranes monodomaines . . . . .	39
<b>3</b>	<b>Fonctionnalisation des surfaces nano-texturées de silicium</b>	<b>40</b>
3.1	Le silicium, la face (111) et les faces vicinales $[11\bar{2}]$ . . . . .	41
3.1.1	La surface (111) du silicium . . . . .	42
3.1.2	Si(111) désorienté selon $[11\bar{2}]$ et $[\bar{1}\bar{1}2]$ : surfaces vicinales . . . . .	43
3.1.3	Préparation des surfaces vicinales Si(111) désorientées selon $[11\bar{2}]$	45
3.1.3.1.	Préparation ex-situ . . . . .	45
3.1.3.2.	Préparation in-situ . . . . .	46
3.1.3.3.	Préparation des échantillons le TEM en vue transverse	47
3.2	Passivation par un dépôt d'or des faces de Si(111) texturées . . . . .	50
3.2.1	Premiers stades de la croissance Au/Si(111) . . . . .	50
3.2.2	Îlots bidimensionnels . . . . .	53
3.2.3	Îlots tridimensionnels alignés sur les paquets de marches . . . . .	53
3.3	Structure des îlots . . . . .	57
3.3.1	Etude par STM . . . . .	57
3.3.2	Etude par TEM en vue transverse . . . . .	61
3.3.3	Les siliciures d'or . . . . .	63
3.3.4	Retour sur la structure des îlots . . . . .	67
3.3.4.1.	Analyse détaillée d'un îlot observé en TEM. . . . .	67
3.3.4.2.	Analyse détaillée d'un îlots observé en STM. . . . .	68
3.3.5	Stabilité des nanostructures métastables . . . . .	71
3.3.6	Simulation de la structure électronique des siliciures d'or . . . . .	71
3.3.7	Conclusions sur la structure des îlots . . . . .	73
3.4	Gouttes magnétiques . . . . .	73

3.5	Conclusion . . . . .	74
<b>4</b>	<b>Carbure de silicium texturé verticalement</b>	<b>77</b>
4.1	Le carbure de silicium . . . . .	78
4.1.1	6H-SiC(0001) . . . . .	79
4.1.1.1.	Cristallographie . . . . .	79
4.1.1.2.	Préparation des surfaces de 6H-SiC(0001) . . . . .	80
4.2	Réseaux de dépressions sur 6H-SiC(0001) . . . . .	82
4.2.1	Micro-pipes naturelles et FIB . . . . .	82
4.2.2	Création d'un réseau de pores par gravure ionique réactive . . .	83
4.2.2.1.	Réseaux de pores polydomaines . . . . .	85
4.2.2.2.	Réseaux de pores monodomaines . . . . .	86
4.2.2.3.	Optimisation des conditions de gravure . . . . .	88
4.2.3	Création d'un réseau de pores par dissociation catalytique du H <sub>2</sub> par le Pt . . . . .	90
4.2.3.1.	Test préliminaires . . . . .	90
4.2.3.2.	Création d'un réseau organisé de nanopores verticaux .	91
4.3	Membranes poreuses de 3C-SiC . . . . .	93
4.4	Forme d'équilibre des pores et énergies de surface . . . . .	94
4.5	Conclusions . . . . .	96
	<b>Conclusion</b>	<b>99</b>
	<b>A Distances interplans de Au, Si et des siliciures d'or</b>	<b>101</b>
	<b>Publications liées à ce travail</b>	<b>105</b>
	<b>Références</b>	<b>106</b>

Les nanosciences peuvent être définies comme étant les sciences traitant de l'étude, la création, la manipulation de nano-objets individuels, et plus généralement d'une grande collection de ceux-ci [1]. Elles se situent donc à la convergence de tous les domaines des sciences ayant quelques connaissances de la matière à cette à cette échelle, ceux-ci appartenant autant à la physique, qu'à la chimie et à la biologie. La manipulation de la matière à cette échelle a des conséquences directes sur l'évolution des technologies actuelles (augmentation de la densité de stockage de l'information, miniaturisation de l'électronique...), mais permet aussi d'envisager des applications originales dans des domaines variés (thérapie ciblée, matériaux "intelligents"...). Ainsi une situation quasi-inédite se présente pour les nanosciences, puisque celles-ci sont intimement liées à leurs applications, c'est-à-dire aux nanotechnologies.

D'un point de vue fondamental, l'avènement des techniques de microscopie en champ proche, entre autres, a permis la caractérisation et la manipulation d'objets aussi petits que des atomes individuels, mais aussi une compréhension accrue des mécanismes liés à la croissance cristalline. Il a ainsi été possible d'obtenir de grandes collections de nano-objets (modes de croissance Stranski-Krastanov [2] et Volmer-Weber [3]) auto-organisées sur des surfaces naturellement structurées (surfaces vicinales, reconstructions...). Dans ce type d'approche, appelée "*bottom-up*", les propriétés de la matière à l'échelle nanométrique sont utilisées pour créer des assemblées de nano-objets sur des échelles macroscopiques. Cependant du fait des défauts inhérents à la matière (fautes d'empilement des atomes, marches...), les aires couvertes n'excèdent pas quelques  $\mu\text{m}^2$ , de plus la lourdeur des techniques mises en oeuvre (ultra-vide, basses températures...) permettent difficilement d'envisager des applications. D'un point de vue technologique, les techniques de gravure et de lithographie, dites "*top-down*", permettent de créer des

---

motifs de quelques dizaines de nanomètres, sur des aires de plusieurs  $\text{cm}^2$ , de façon massivement parallèle et reproductible. Cependant lors de la réduction de la taille vers les nanostructures, ces techniques peuvent introduire des défauts dans les matériaux usinés, les effets de bord peuvent devenir prépondérant sur, par exemple, les éventuelles propriétés magnétiques des structures, les flancs de gravure sont peu verticaux etc... Une alternative originale consiste à coupler ces deux aspects, "*top-down*" et "*bottom-up*", par exemple en structurant des surfaces par des méthodes technologiques (réseaux poreux par gravure et lithographie), puis en lissant les défauts introduit par ces techniques et en fonctionnalisant les surfaces par des méthodes naturelles (recuit, croissance). Dans ce manuscrit nous conjuguerons ces trois aspects pour concevoir et élaborer des nanostructures sur de grandes échelles, et nous illustrerons leur utilité au travers de quelques applications potentielles.

Ce manuscrit est divisé en quatre parties. Les deux premières introduisent les bases théoriques et techniques sous-jacentes aux études menées dans cette thèse. Les deux parties suivantes présentent respectivement les travaux réalisés sur la nano-structuration des surfaces (111) de silicium et (0001) de carbure de silicium. Ces surfaces sont ensuite fonctionnalisées chimiquement par la croissance d'adsorbats ou structurellement par présence de motifs organisés.

Dans le chapitre 3 nous nous intéresserons à l'élaboration de nanostructures magnétiques sur substrats texturés de silicium. La fabrication de nanoplots magnétiques monodisperses et de haute densité est un des problème majeur du stockage magnétique. Les techniques de lithographie permettent d'obtenir des résultats satisfaisant. Cependant lorsque la taille des nanostructures diminue, les effets de bords liés à la lithographie et à la gravure deviennent prépondérant sur le magnétisme des structures. L'utilisation de nanostructures magnétiques auto-organisées semble être une bonne voie pour répondre aux limitations dues aux techniques de gravure. Plusieurs approches ont déjà été réalisées. La synthèse chimique de colloïdes auto-assemblés permet d'obtenir des structures de taille monodisperse, mais avec de faibles propriétés magnétiques [4]. Des nanostructures de cobalt peuvent être auto-assemblées sur Au(788) avec des densité de  $26\text{Tb.in}^{-2}$ , mais les propriétés magnétiques n'apparaissent qu'à basse température [5]. Ce problème de taille peut être résolu par le stockage magnétique vertical dans les membranes d'alumine poreuses, celle-ci étant remplies d'un matériau magnétique par électrochimie [6]. Un autre aspect développé dans cette thèse est la formation de structures magnétiques sur du silicium. Cela représente un défi technologique du fait de la formation systématique de siliciures de cobalt non magnétiques dans ce système

---

[7], et de l'importance du silicium pour l'industrie (peu onéreux, technologie maîtrisée...). Le verrou technologique de cette recherche se situe dans la passivation locale du substrat de silicium par un réseau de plots d'or. Ce réseau sert de support à la création de plots Au/Co magnétiques. Pour réaliser ces plots nous avons étudié par STM la croissance de l'or sur le système modèle que constitue les surfaces vicinales de silicium (111). L'optimisation des paramètres de croissance (température du substrat, flux d'évaporation) a permis d'obtenir des réseaux unidimensionnels de plots alignés sur les bords de marches, et séparés par une couche de mouillage bidimensionnelle. De part son importance pour la micro-électronique, le système Au/Si a été particulièrement étudié ces trente dernières années. Cependant certains aspects sont encore mal compris puisqu'une étude détaillée, par STM et TEM, de la structure des plots a montré que ceux-ci sont en siliciures d'or, matériaux habituellement considérés comme métastables [8], mais stabilisés ici par des effets de taille nanométrique. Des premières études de magnétisme associées à un dépôt de cobalt sur ces plots ont montré que celui-ci forme un siliciure de cobalt non magnétique sur la couche de mouillage bidimensionnelle, alors qu'il conserve des propriétés magnétiques sur les plots riches en or, et ce à température ambiante. Ces études sont préliminaires à la création de réseaux bidimensionnels de plots magnétiques. Ceux-ci seront réalisés en transposant les paramètres déterminés ici sur des surfaces de silicium nano-texturées bidimensionnellement par superposition d'un réseau de perturbations (trous par lithographie...) sur les surfaces vicinales.

Ce volet plus technologique de création d'un réseau de pores sur de grandes échelles sera abordé dans le chapitre 4, mais sur des surfaces de carbure de silicium. Ce matériau à grand gap, transparent dans le domaine optique, très résistant mécaniquement et biocompatible, en fait un bon candidat pour de futures applications potentielles dans les domaines de la photonique, la biologie et les applications haute fréquence et haute puissance. Les matériaux poreux, hormis l'aspect texturation de surface, sont généralement utilisés pour la photonique ou la relaxation de contraintes mécaniques pendant la croissance [9, 10, 11]. Les études menées précédemment sur les surfaces de SiC poreuses ont principalement permis de créer des structures de type éponge [12, 13]. Nous avons développé deux méthodes pour créer des réseaux de pores nanométriques aux parois très verticales sur des échelles de plusieurs  $\text{cm}^2$ . La première méthode a consisté à transférer le motif d'une membrane d'alumine poreuse sur la surface de SiC par gravure ionique. Une érosion hydrogène consécutive à très haute température ( $1800^\circ\text{C}$ ) a permis d'obtenir des pores parfaitement verticaux possédant la symétrie hexagonale du SiC. Dans la seconde méthode, les membranes d'alumine poreuses ont été utilisées

---

comme masque pour la fabrication d'un réseau de plots lors d'un dépôt de platine. Les propriétés catalytiques de celui-ci vis-à-vis de l'hydrogène permettront d'obtenir une attaque localisée de la surface de SiC sous une érosion hydrogène à plus basse température (800°C), donnant lieu à la formation d'un réseau de pores nanométriques. Nous illustrerons l'utilité de ces réseaux de pores au travers de deux applications dans l'électronique de spin et l'étude des protéines membranaires.

# CHAPITRE 1

---

## Généralités sur les surfaces et la croissance cristalline

---

Les surfaces jouent un rôle très important dans les nanosciences. La compréhension des mécanismes liés à la formation des surfaces permet d'en maîtriser la morphologie, tandis que l'étude de la croissance d'un adsorbat sur une surface permet de fabriquer des nano-objets. En couplant morphologie et croissance, il est possible de créer des réseaux organisés de nano-objets. Le but de cette partie est de décrire sommairement les processus gouvernant la structure des surfaces, en montrant que celle-ci est la conséquence de la minimisation de l'énergie de la surface, l'important étant de déterminer les paramètres intervenant dans l'énergie. Ensuite nous étudierons comment la croissance d'un matériau sur un autre peut provoquer la formation spontanée de nano-objets. Enfin nous donnerons quelques exemples de croissance organisée sur des substrats pré-structurés, le but étant toujours pour l'adsorbat et le substrat de minimiser l'énergie totale du système.

Il existe une littérature très vaste sur ces sujets, les références [14, 15, 16, 17, 18] traitent en détail des sujets abordés brièvement ici.

### 1.1. Les surfaces

Pour créer une surface, il faut vaincre l'énergie de cohésion de l'objet considéré, généralement en brisant ses liaisons chimiques. On peut alors définir une énergie superficielle par atome ( $\gamma$ ) de la façon suivante :

$$\gamma = \frac{dW}{dA} \quad (1.1)$$

Avec  $W$  le travail à fournir pour créer la surface, et  $A$  l'aire découverte. Les atomes de surface ne possédant plus l'environnement qu'ils avaient dans le volume, les surfaces possèdent des propriétés physiques et chimiques originales.

### 1.1.1. Reconstructions de surface

Dans le cas du volume, l'arrangement des atomes résulte de la minimisation de l'énergie totale de l'objet. Une surface pouvant être considérée comme un objet à part entière, possédant sa propre énergie, les atomes se réorganisent de façon à minimiser l'énergie de la surface. L'arrangement trouvé par les atomes de surface n'a par conséquent aucune raison d'être celui du volume. Cet effet est cependant en compétition avec la tendance qu'aura le substrat à imposer son paramètre de maille à la surface. Cette réorganisation atomique est appelée reconstruction de surface [19].

Les reconstructions de surface sont indexées selon la multiplicité de leur maille élémentaire par rapport à la maille que présenterait une face non reconstruite coupée dans le volume. La figure 1.1 illustre les notations employées. La maille de la surface reconstruite est tournée de  $30^\circ$  par rapport à celle non reconstruite et elle possède périodicité  $\sqrt{3}$  fois plus grande. Elle est donc notée  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ .

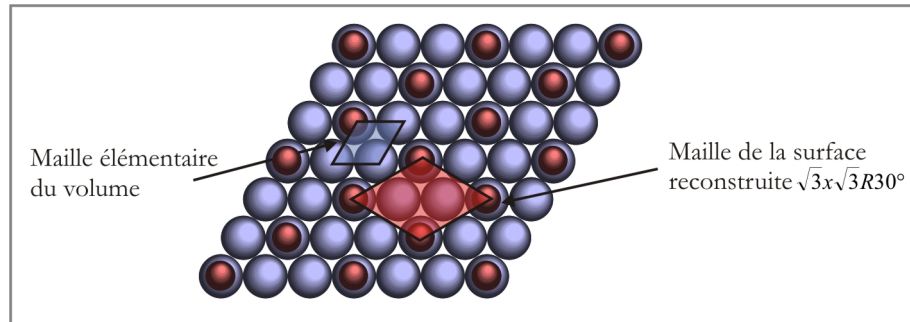


FIG. 1.1 – *Reconstruction de surface, ici une  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$*

Les reconstructions sont quasi-systématiques sur les surfaces des matériaux semiconducteurs. Les liaisons covalentes coupées forment à la surface des liaisons pendantes très défavorables énergétiquement, les surfaces se réorganisent pour minimiser leur nombre, et par conséquent l'énergie de la surface. Ceci est illustré sur la figure 1.2 (a), où la



surface de 6H-SiC(0001) peut se reconstruire en une  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  [20], et nous étudierons plus en détail la reconstruction  $7 \times 7$  de Si(111) en 3.1.1. Cependant les autres matériaux peuvent aussi présenter une reconstruction de surface, comme la reconstruction en chevron de Au(111) (fig. 1.2 b). Ici les atomes de la surface se réorganisent en domaines hcp (hexagonal compact) et fcc (cubique faces centrées) sur une maille non reconstruite de type hcp [21]. Les frontières entre ces deux types de domaines forment les chevrons visibles sur l'image.

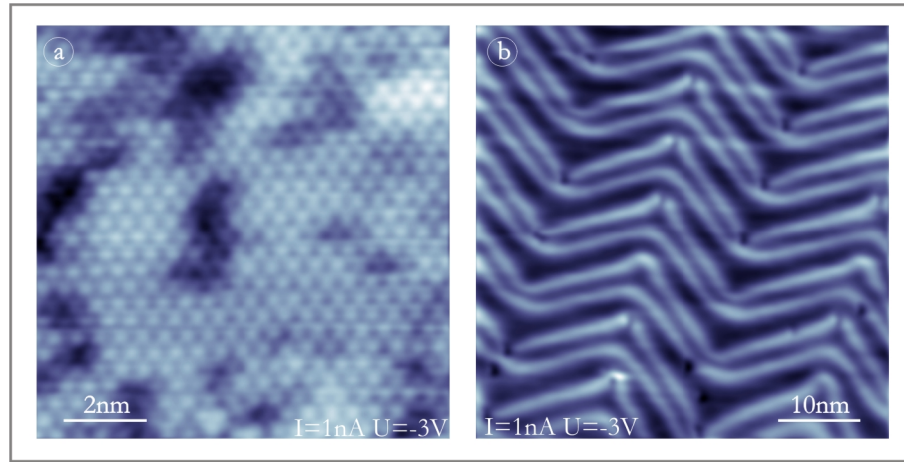


FIG. 1.2 – Exemples de reconstructions de surface : a)  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$  sur 6H-SiC(0001) - b)  $22 \times \sqrt{3}$  sur Au(111) [22].

Ces reconstructions peuvent fortement influencer l'aspect général de la surface. Par exemple la reconstruction  $(7 \times 7)$  de Si(111) induit une quantification de la largeur des terrasses de la surface, ce qui permet d'obtenir, dans le cas d'une surface vicinale désorientée selon  $[\bar{1}\bar{1}2]$ , des terrasses dont la largeur présente une très faible dispersion en taille. Dans le cas d'une surface vicinale désorientée selon  $[11\bar{2}]$ , la  $(7 \times 7)$  est en partie responsable de la mise en paquet des marches (voir 3.1.2).

### 1.1.2. Anisotropie de l'énergie de surface : construction de Wulff

Dans un liquide ou un solide amorphe, les constituants élémentaires sont arrangés de façon aléatoire avec un ordre à très courte portée. A grande échelle leur distribution est donc globalement isotrope et la forme d'équilibre de l'objet est sphérique, à l'image d'une goutte d'eau. Par contre dans un cristal les atomes trouvent un arrangement régulier, ils possèdent donc une distribution anisotrope. Cette anisotropie se reflète dans

la forme facettée des cristaux. De façon simpliste, les plans les plus denses possèdent l'énergie superficielle la plus basse, les atomes ayant trouvé le meilleur arrangement. Pour minimiser son énergie de surface, le cristal va présenter ces facettes de moindre énergie, la surface de chaque facette étant inversement proportionnelle à son énergie.

### 1.1.2.1. Illustration de l'anisotropie de l'énergie de surface

Dans le cadre du modèle simple d'un cristal bidimensionnel carré, deux types de faces, (10) et (11), possèdent une énergie différente. On peut estimer l'énergie nécessaire à la création de 2 surfaces identiques (le cristal est brisé en 2) à partir de l'énergie liant un atome aux autres atomes du cristal. D'après l'équation 1.1 on a :

$$\gamma = \frac{W}{2S} \quad (1.2)$$

Où le "2" vient des 2 surfaces. Dans le cas d'une surface clivée selon (10), illustré sur la figure 1.3 (a), en se limitant à l'interaction avec les deux premiers voisins, un atome interagit avec un premier voisin ( $\psi_1$ ) et deux seconds voisins ( $\psi_2$ ). L'aire occupée par un atome dans ce modèle bidimensionnel est la distance "a" entre deux atomes.

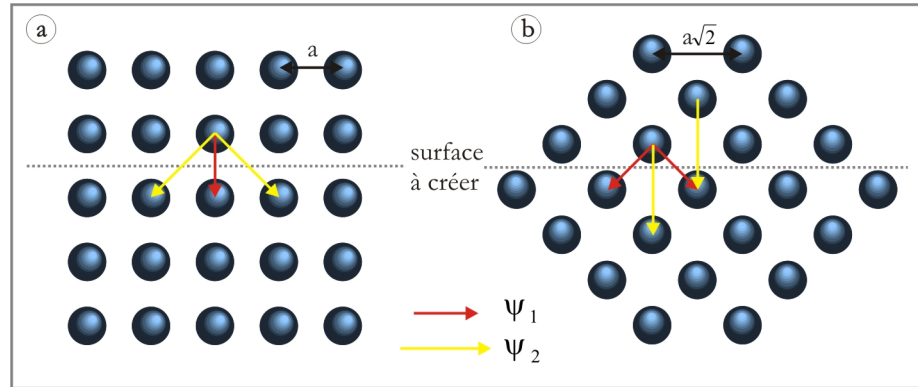


FIG. 1.3 – Création d'une surface dans un cristal carré : a) selon (10) - b) selon (11).

$$\gamma_{10} = \frac{\psi_1 + 2\psi_2}{2a} \quad (1.3)$$

Dans le cas d'une surface clivée selon (11), illustré sur la figure 1.3 (b), l'atome interagit avec 2 premiers voisins, et avec 2 seconds voisins (les positions ne sont pas les

mêmes dans les 2 plans créés). L'aire (distance) occupée par un atome de la surface est cette fois  $a\sqrt{2}$  :

$$\gamma_{11} = \frac{\sqrt{2}(\psi_1 + \psi_2)}{2a} \quad (1.4)$$

On peut alors estimer le rapport entre les énergies des surfaces (10) et (11), en supposant  $\psi_1$  très inférieur à  $\psi_2$  (le second voisin est plus éloigné que le premier, il interagit donc plus faiblement) on a :

$$\frac{\gamma_{10}}{\gamma_{11}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{\psi_1 + 2\psi_2}{\psi_1 + \psi_2} \right) \approx \frac{1}{\sqrt{2}} \left( 1 + \frac{\psi_2}{\psi_1} \right) < 1 \quad (1.5)$$

On a donc  $\gamma_{10} < \gamma_{11}$ , la face (10) de plus basse énergie est plus stable que la face (11). Le cristal devrait donc ne présenter que des faces de type (10). Cependant, présenter des faces de type (11) permet au cristal d'avoir une surface totale plus petite, ce qui minimise aussi son énergie. Il va donc présenter un mélange des facettes (10) et de facettes (11) possédant une longueur plus petite (fig. 1.4). La taille relative des facettes peut être déterminée par la construction de Wulff.

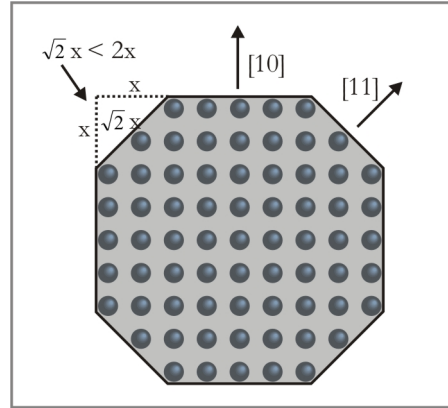


FIG. 1.4 – *Cristal bidimensionnel carré et ses faces (10) et (11), créer des facettes (11) minimise la surface totale et par conséquent l'énergie.*

### 1.1.2.2. Construction de Wulff

On peut décrire l'énergie superficielle d'un objet par une fonction polaire  $\gamma(\theta, \varphi)$ , suivant toutes les directions de l'espace. Pour un corps isotrope cette fonction a la

forme d'une sphère. Dans le cas d'un solide cristallin, elle reflète l'anisotropie due à l'arrangement régulier des atomes. Elle possède en particulier des points d'inflexions dans les directions correspondant aux faces de haute densité [23]. La forme d'équilibre d'un cristal étant celle qui possède la plus basse énergie de surface, elle doit minimiser l'intégrale suivante [14] (pp. 300) :

$$\int \gamma(\theta, \varphi) dS \quad (1.6)$$

Il est cependant difficile de prédire intuitivement la forme d'équilibre d'un cristal à partir de cette relation. Wulff a proposé en 1901 [24] une méthode extrêmement astucieuse pour obtenir la forme d'équilibre d'un cristal à partir de la fonction  $\gamma(\theta, \varphi)$ . En chaque point M de  $\gamma(\theta, \varphi)$ , on trace le plan perpendiculaire à la droite OM (O étant l'origine des coordonnées polaires). L'enveloppe interne dessinée par l'intersection de tous les plans donne la forme d'équilibre du cristal, appelée forme de Wulff (fig. 1.5 a). Mathématiquement, le théorème de Wulff s'exprime de la façon suivante :

$$\frac{\gamma_i}{h_i} = \text{constante} \quad (1.7)$$

Où  $\gamma_i$  et  $h_i$  sont respectivement l'énergie de surface et la distance au centre de la facette i.

On peut voir sur la figure 1.5 que les points d'inflexions correspondant aux facettes de basses énergie donnent les faces présentes dans la forme d'équilibre. En effet, par construction, les perpendiculaires à ces points sont nécessairement en-deçà des autres droites, elles définissent donc l'enveloppe interne de l'ensemble des droites. La figure 1.5 (c) illustre ce que nous avons montré dans la partie précédente. Les facettes autres que celles de plus basse énergie peuvent apparaître dans la forme de Wulff, de façon à minimiser l'énergie totale. Une fonction  $\gamma(\theta, \varphi)$  entraîne une solution unique pour la forme d'équilibre du cristal, mais une forme d'équilibre donnée peut provenir d'une infinité de fonctions  $\gamma(\theta, \varphi)$  [25].

Dans le cas de nanoparticules, la forme de Wulff peut changer [26] (pp. 94). Le nombre d'atomes en surface devient non négligeable par rapport à ceux en volume et les arrêtes entre faces peuvent interagir entre elles. La fonction  $\gamma(\theta, \varphi)$  est modifiée et peut alors posséder de nouveaux minima, entraînant de nouvelles facettes dans la forme d'équilibre.

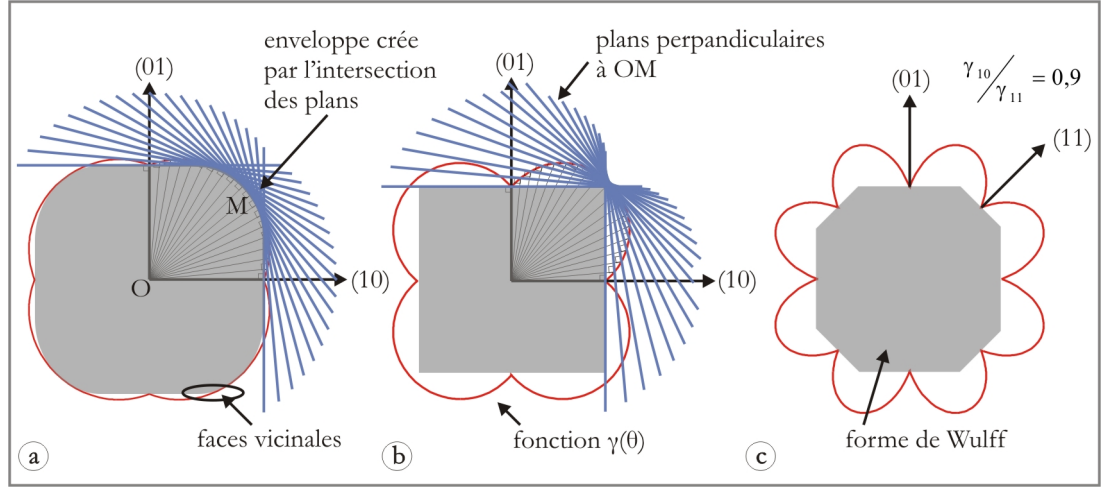


FIG. 1.5 – Construction de Wulff pour un cristal bidimensionnel - a) cas d'une fonction  $\gamma(\theta)$  peu anisotrope, les arêtes du cristal sont arrondies - b) cas d'une fonction  $\gamma(\theta)$  très anisotrope, les arêtes sont marquées - c) cas de la figure 1.4, les facettes (10) ont une énergie plus basse, la construction de Wulff fait apparaître les facettes (11) avec une plus petite surface, minimisant l'énergie totale.

A température nulle le cristal présente des facettes séparées par arêtes bien définies (fig. 1.5 b), alors qu'à température non nulle les angles s'arrondissent (fig. 1.5 a). L'agitation thermique introduit du désordre dans l'arrangement atomique du cristal, l'anisotropie due à l'ordre s'émousse petit à petit, jusqu'à la température de transition rugueuse ( $T_R$ ) où les facettes disparaissent complètement [27]. Les surfaces vicinales, objets de la partie suivante, se trouvent dans ces régions arrondies [28].

### 1.1.3. Marches et surfaces vicinales

En supposant que l'on puisse couper dans un cristal une face parfaitement parallèle à un plan dense, cette face présentera toujours des défauts. En accord avec la thermodynamique statistique, le nombre de ces défauts doit être proportionnel à :

$$N_d \propto \exp\left(-\frac{\gamma_d}{k_B T}\right) \quad (1.8)$$

Avec  $\gamma_d$  l'énergie du défaut considéré,  $T$  la température et  $k_B$  la constante de Boltzmann. Ces défauts peuvent être des lacunes atomiques ou des marches. C'est à ces dernières que nous allons nous intéresser ici.

S'il est impossible d'obtenir une surface sans marches, il est possible de créer une surface possédant un train de marches organisé. L'astuce consiste à utiliser des surfaces vicinales. Une surface vicinale est une surface coupée avec un angle  $\theta$  par rapport à une face de haute densité du cristal. Elles apparaissent dans la forme de Wulff aux bords des faces planes (fig. 1.5 a) [15] (pp. 184). Puisqu'il n'existe aucune face dense dans la direction de la face vicinale, le cristal cherche à minimiser son énergie en présentant sa face dense la plus proche, et en compensant l'angle par la création de marches (fig. 1.6).

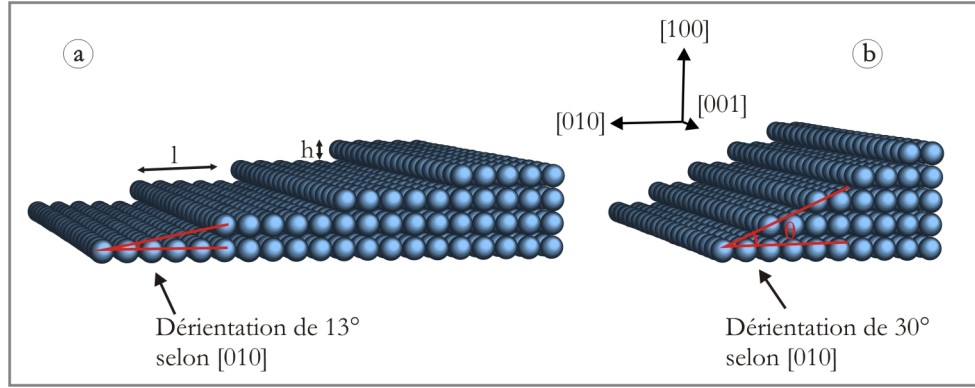


FIG. 1.6 – Schéma d'une surface vicinale, la densité de marches varie avec l'angle de désorientation

Notons que dans le cas de la figure 1.6 la désorientation est perpendiculaire à une direction particulière de cristal ([001]), ce qui donne lieu à la création de marches rectilignes. Dans un cas plus général on peut obtenir des marches régulièrement crénelées (créations de coins, "kinks" en anglais) [29].

L'énergie de surface d'une face vicinale dépend essentiellement de trois termes : l'énergie de surface de la face dense, l'énergie de ligne d'une marche et l'énergie d'interaction entre marches. Ces deux derniers termes sont proportionnels à la densité de marches. On peut donc écrire l'énergie d'une surface vicinale projetée sur sa face dense sous la forme suivante [30] :

$$\gamma_{vic}(\rho) = \gamma_s + \gamma_m \rho + \beta \rho^3 \quad (1.9)$$

Avec  $\rho$  la densité de marches :

$$\rho = \frac{1}{l} = \frac{\tan(\theta)}{h} \quad (1.10)$$

Dans le troisième terme de l'équation 1.9, la densité de marches  $\rho$  est multipliée par un facteur  $\beta$  définissant l'intensité des interactions entre marches, et par un facteur  $\rho^2$ , ces interactions étant généralement proportionnelles à  $1/l^2$  :

- interaction élastique, par interférences des champs de contraintes dus à la présence des marches [31].
- interaction dipolaire, les marches pouvant être considérées comme des dipôles, il existe des interactions d'origine électrostatique entre elles [32].
- interaction statistique, deux marches ne pouvant se croiser, une marche est nécessairement confinée entre deux autres, ce qui diminue son entropie de configuration et augmente son énergie [33].

Ces interactions sont généralement répulsives ( $\beta > 0$ ), ce qui donne lieu à la formation de trains de marches simples (épaisseur monoatomique) équidistantes. Cependant les deux premières (élastiques et dipolaires) peuvent devenir attractives ( $\beta < 0$ ) dans certains cas [34], donnant lieu à la formation de paquets de marches ("step bunches"). Ce phénomène de mise en paquet des marches peut avoir d'autres origines, comme par exemple l'effet Schwoebel durant l'évaporation [35] et les effets d'électromigration induits par un courant continu [36, 37]. Les reconstructions de surface peuvent aussi être à l'origine de la mise en paquet des marches [38, 39]. Dans le cas d'une surface de Si(111) désorientée selon  $[11\bar{2}]$ , c'est la reconstruction  $(7 \times 7)$  qui, modifiant l'énergie de la face dense ( $\gamma_s$ ) et l'énergie des marches ( $\gamma_m$ ), est en grande partie responsable de la mise en paquet des marches. Nous y reviendrons dans la partie 3.1.2.

## 1.2. La croissance

Il est utile d'envisager la croissance sous deux aspects : l'un thermodynamique permettant à priori de comprendre la morphologie globale du film déposé, c'est-à-dire une croissance bi- ou tri-dimensionnelle, l'autre cinétique permettant de décrire la formation et la répartition des nano-objets.

### 1.2.1. Point de vue thermodynamique et modes de croissances

Les différentes énergies superficielles intervenant lors du dépôt d'un matériau B sur un matériau A déterminent le mode de croissance. A l'équilibre thermodynamique, on a la relation suivante :

$$\Delta\gamma = \gamma_b + \gamma_{ab} - \gamma_a \quad (1.11)$$

Ou  $\gamma_a$  et  $\gamma_b$  sont respectivement les énergies libres de surface du substrat et de l'adsorbat, et  $\gamma_{ab}$  est l'énergie libre de l'interface AB. Cette relation est appelée critère de Bauer [40] et [17] (pp. 401). Selon les valeurs relatives prises par ces différents paramètres, deux cas se présentent :

- $\gamma_b + \gamma_{ab} \leq \gamma_a$  : il est plus favorable énergétiquement de maximiser l'aire de l'adsorbat et l'aire de l'interface, l'adsorbat mouille le substrat. La croissance est alors bidimensionnelle, c'est à dire qu'une couche atomique ne commence à croître que lorsque la précédente est complètement remplie. Ce mode de croissance est dit Frank - Van der Merwe [41], illustré sur la figure 1.7 (a).
- $\gamma_b + \gamma_{ab} > \gamma_a$  : il est plus avantageux énergétiquement de présenter la surface du substrat. La croissance est alors tridimensionnelle, l'adsorbat pousse sous la forme d'îlots de plusieurs hauteurs atomiques. C'est le mode de croissance dit Volmer - Weber [3], illustré sur la figure 1.7 (c) .

Dans la pratique, on rencontre souvent un mode de croissance mixte. Dans un premier temps un film bidimensionnel de  $n$  couches croît sur le substrat. Au-delà d'une certaine épaisseur critique la croissance devient tridimensionnelle. Par exemple dans le cas d'un fort désaccord paramétrique entre le substrat et l'adsorbat, ce dernier croît couche par couche et emmagasine de l'énergie élastique. Au-delà d'une certaine épaisseur, il lui convient mieux de relaxer (par le biais de dislocations), ce qui modifie (augmente) l'énergie d'interface et la croissance tridimensionnelle devient plus favorable énergétiquement. Ce mode de croissance est appelé Stranski - Krastanov [2], il est illustré sur la figure 1.7 (b).

### 1.2.2. Point de vue cinétique

Pour comprendre la croissance d'un point de vue cinétique il s'agit de considérer tous les processus physiques que subit un adatome lors du dépôt. Dans un premier



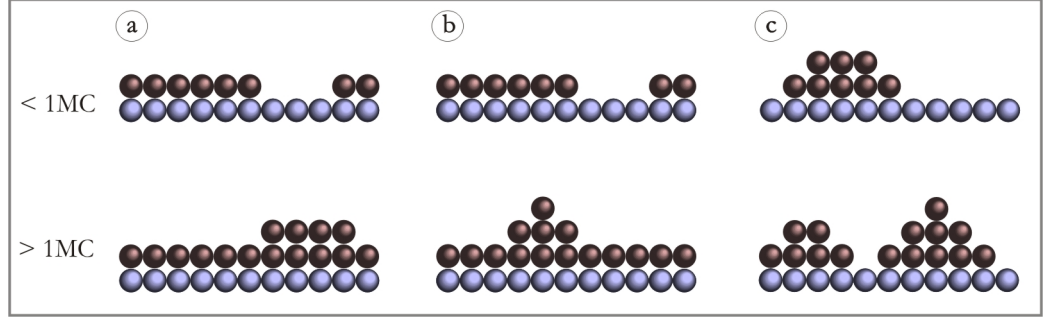


FIG. 1.7 – Représentation schématique des 3 modes de croissance en fonction du recouvrement - a) Frank et Van der Merwe - b) Stranski et Krastanov - c) Volmer et Weber.

temps les adatoms arrivent sur la surface, ils diffusent, puis sont capturés soit par un îlot préexistant soit forment un germe d'îlot avec un autre atome. Ces processus permettent de définir un libre parcours moyen pour les adatoms. La prise en compte d'autres événements liés au devenir de l'adatome une fois capturé par un îlot permettent d'évaluer la densité d'îlots.

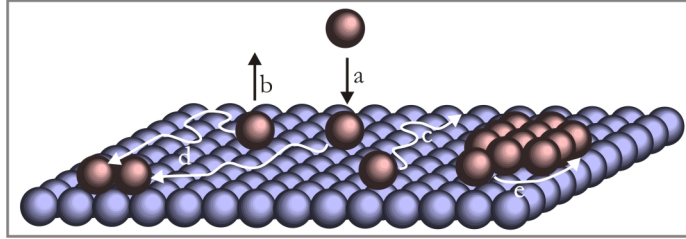


FIG. 1.8 – Processus cinétiques - a) dépôt ( $F$ ) - b) évaporation - c) diffusion ( $D$ ) - d) rencontre avec autre atome ( $i^*$ ) - e) incorporation à un îlot et diffusion sur l'îlot.

L'arrivée des atomes incidents sur la surface (fig. 1.8 a) est décrite par le flux ( $F$ ), c'est-à-dire le nombre d'atomes par unité de surface et par unité de temps. Il est exprimé en monocouches par secondes ( $\text{MC.s}^{-1}$ ). L'atome adsorbé (adatome) peut soit être ré-évaporé (fig. 1.8 b), soit diffuser. L'adatome a tendance à être piégé dans les minima du potentiel induits par la structure atomique de la surface. Il peut se déplacer d'un minimum à l'autre par sauts discrets activés thermiquement (fig. 1.8 c). Sa marche est aléatoire et la diffusion peut être exprimée de la façon suivante, en accord avec la théorie des états de transition [16] (pp. 130) :

$$D = \frac{\nu_0}{2d} \exp\left(\frac{-E_d}{k_b T}\right) = D_0 \exp\left(\frac{-E_d}{k_b T}\right) \quad (1.12)$$

Où  $k_b$  est la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $E_d$  la barrière énergétique entre deux minima du potentiel de surface,  $d$  la dimension du problème (soit 2 dans le cas d'une surface bidimensionnelle) et  $\nu_0$  la fréquence d'essais [42].

La course de l'adatome s'achève lorsqu'il s'incorpore à un îlot pré-existant (fig. 1.8 e) ou lorsqu'il rencontre un autre adatome (fig. 1.8 d). Dans ce dernier cas, l'îlot formé par les deux adatomes peut être instable, auquel cas l'adatome continue de diffuser, ou stable, et être le germe d'un îlot. On peut définir une taille critique pour la formation des îlots, c'est-à-dire un nombre minimal d'atomes à partir duquel un îlot est stable, noté  $i^*$  [43]. Cette taille n'est pas une constante mais dépend de la température et du flux. En effet, la température peut dissocier un dimère par activation thermique. De plus, si un îlot formé de deux atomes est stable pendant un temps  $\Delta t$ , un flux élevé permettra à un troisième adatome de s'adjoindre à l'îlot dans un temps inférieur à  $\Delta t$ , stabilisant l'îlot. Dans ce cas  $i^*=2$ . Si par contre le flux est faible, l'îlot ne sera pas stabilisé par un troisième adatome pendant  $\Delta t$ , la taille critique sera alors  $i^*=3$  (ou plus).

On peut définir une longueur de diffusion liant les trois phénomènes précédents [44] :

$$l_s \propto \left(\frac{D}{F}\right)^\chi \quad (1.13)$$

Où  $\chi$  est une fonction de la taille critique  $i^*$ .

En prenant en compte d'autres phénomènes, comme la diffusion d'un adatome sur un îlot (fig. 1.8 e), l'arrivée d'un adatome sur un îlot pré-existant, la diffusion d'îlots..., on peut trouver une relation pour la densité d'îlots à saturation ( $n_x$ ), dans le cas d'une croissance bidimensionnelle [16] (pp. 133) :

$$n_x = \eta(\theta, i^*) \left(\frac{D}{F}\right)^{-\chi} \exp\left(\frac{E_i}{(i^* + 2)k_b T}\right) \quad (1.14)$$

Où  $\chi = i^*/(i^* + 2)$ , et  $\theta$  est le taux de couverture ( $F^*t$ ). Le cas plus général d'une croissance tridimensionnelle est traité dans [17] (pp. 400-414). L'important ici est de remarquer que la densité d'îlots est proportionnelle au rapport  $(D/F)$ , donc à la longueur de diffusion définie précédemment. Intuitivement, une longueur de diffusion

élevée (flux faible et/ou température élevée) va mener à la formation d'îlots globalement plus espacés qu'une longueur de diffusion faible puisqu'il est moins probable pour deux adatoms (ou plus) de se rencontrer et de former un îlot stable. Pour un même taux de couverture, à température et flux variables, donc à nombre d'adatoms égal, les îlots seront de plus grande taille pour une densité faible et de petite taille pour une densité élevée.

La répartition des îlots sur une surface parfaitement plane n'a qu'un ordre à courte portée (nucléation aléatoire). Localement un îlot peut-être isolé, sa probabilité de capter un adatome est alors plus élevée que pour un îlot se situant dans une zone dense. La distribution de taille est par conséquent plus large. Pour obtenir des îlots de taille plus resserrée, il est possible d'utiliser le phénomène de murissement d'Ostwald [45]. Lors d'un recuit les petits îlots s'évaporent au profit des plus grands îlots, menant à un équilibre dans lequel la distribution de taille des îlots est très resserrée. L'autre idée est d'utiliser des substrats nanotexturés, en imposant des sites de nucléation pour les îlots, on obtient une répartition non plus aléatoire, mais organisée des îlots. Dans une telle répartition les îlots ont une distribution de taille très resserrée.

### 1.3. Croissance organisée

Afin de contrôler la croissance sur une surface, il est possible d'utiliser ses défauts. Ceux-ci peuvent faire office de sites de nucléation préférentiels en introduisant une variation locale dans l'énergie de surface, donc un piège pour les adatoms. Ainsi si le réseau de défauts est organisé, la croissance peut l'être aussi si les paramètres de croissance ( $T$  et  $F$ ) sont choisis de sorte que la longueur de diffusion (eq. 1.13) soit de l'ordre de grandeur de la distance entre les défauts. Si la longueur de diffusion est inférieure à la distance entre les défauts, il est possible pour les adatoms de nucléer entre ceux-ci, la croissance est alors globalement aléatoire. D'autre part si la longueur de diffusion est supérieure à la distance entre défauts, avec une température élevée par exemple, les adatoms peuvent posséder une énergie supérieure à celle des défauts et ne nucléent pas sur ces sites.

Les surfaces peuvent naturellement présenter des défauts organisés uni- et bidimensionnels, comme les surfaces vicinales et les reconstructions. Ces surfaces servent de gabarits pour la croissance de nano-objets.

Les surfaces vicinales peuvent être utilisées pour croissance d'objets unidimensionnels alignés sur les bords de marches. Des nanofils métalliques sur Pt(997) peuvent

ainsi être obtenus [46], et des réseaux de plots d'or peuvent s'aligner sur des surfaces de Si(111) (voir chapitre 3).

Sur des surfaces reconstruites, des réseaux de nanoplots peuvent nucléer selon la périodicité imposée par la reconstruction. Généralement c'est la reconstruction d'une première couche d'un matériaux B déposé sur un matériaux A qui sert de gabarit. Par exemple un dépôt d'azote sur Cu(100) peut former un réseau bidimensionnel de domaines carrés. Un dépôt d'or sur cette surface permet d'obtenir un réseau bidimensionnel de plots d'or rangés sur les intersections des domaines de la reconstruction [47].

Il est par ailleurs possible d'allier les surfaces vicinales et les reconstructions. Dans la cas d'une surface vicinale d'Au(788), la reconstruction en chevron de la face dense (111) s'organise perpendiculairement aux bords de marches. Un dépôt de cobalt est confiné entre les marches et entre les lignes de la reconstruction, il est ainsi possible d'obtenir naturellement un réseau, organisé selon les deux dimensions, de nanoplots de Co sur une grande échelle [5].

D'autres techniques permettent d'obtenir des surfaces auto-organisées, comme par exemple le collage moléculaire. Il s'agit ici de cliver un cristal selon un plan dense, puis de recoller les deux faces ainsi créées avec une légère désorientation. Un champ périodique de contraintes se propage alors jusqu'à la surface. Ceci a été réalisé sur des substrats de Si(100), un dépôt de Ge sur ces surfaces donne lieu à la formation de boîtes de Ge organisées selon le réseau de contraintes [48].

Les défauts peuvent aussi être créés artificiellement, c'est à dire par des méthodes technologiques. On peut, par lithographie électronique ou optique, créer un réseau de trous dans une surface vicinale de Si. Lors d'un recuit, en plus de la mise en paquet régulière des marches due aux propriétés intrinsèques du substrat, on assiste à une réorganisation morphologique de la surface imposée par le réseau de dépressions [49]. L'or s'adsorbe sur les sites préférentiels de cette surface, donnant lieu à la formation d'un réseau bidimensionnel de plot d'Au [50, 51].

## 2.1. Dispositif ultra-vide

### 2.1.1. Description générale

Une partie de ce travail de thèse a été effectué sur un dispositif ultra-vide fournit par la société Omicron [52]. Il est constitué d'un sas d'introduction séparé par une vanne (VAT Mini UHV Gate Valve) d'une chambre ultra-vide, équipée pour la préparation et l'analyse des échantillons. Le sas d'introduction est doté d'une pompe turbomoléculaire (Varian TV141NAV  $100\text{L.s}^{-1}$ ) permettant des transferts rapides (deux heures) entre la chambre et l'extérieur. La chambre principale est prévue par la pompe turbomoléculaire du sas, puis étuvée à  $150^\circ\text{C}$  pendant 16 heures. Le vide y est ensuite fait par une pompe ionique et un sublimateur de titane (Varian Starcell), nous y obtenons un vide de base de  $4.10^{-11}$  mbar. L'ensemble est représenté sur la figure 2.1.

L'analyse des échantillons est réalisée à l'aide d'un LEED/Auger et d'un microscope à effet tunnel à température variable (VT-STM). La préparation des échantillons est réalisée sur une canne, dotée d'une rotation sur son axe, permettant le chauffage par rayonnement et par courant direct. Le chauffage par rayonnement est réalisé par un filament de tungstène serpentant dans une alumine, solidaire de la canne et placé derrière l'échantillon, il permet d'atteindre des températures de l'ordre de  $800^\circ\text{C}$  à la surface de l'échantillon. Le chauffage par courant direct permet d'atteindre  $1500^\circ\text{C}$ , en

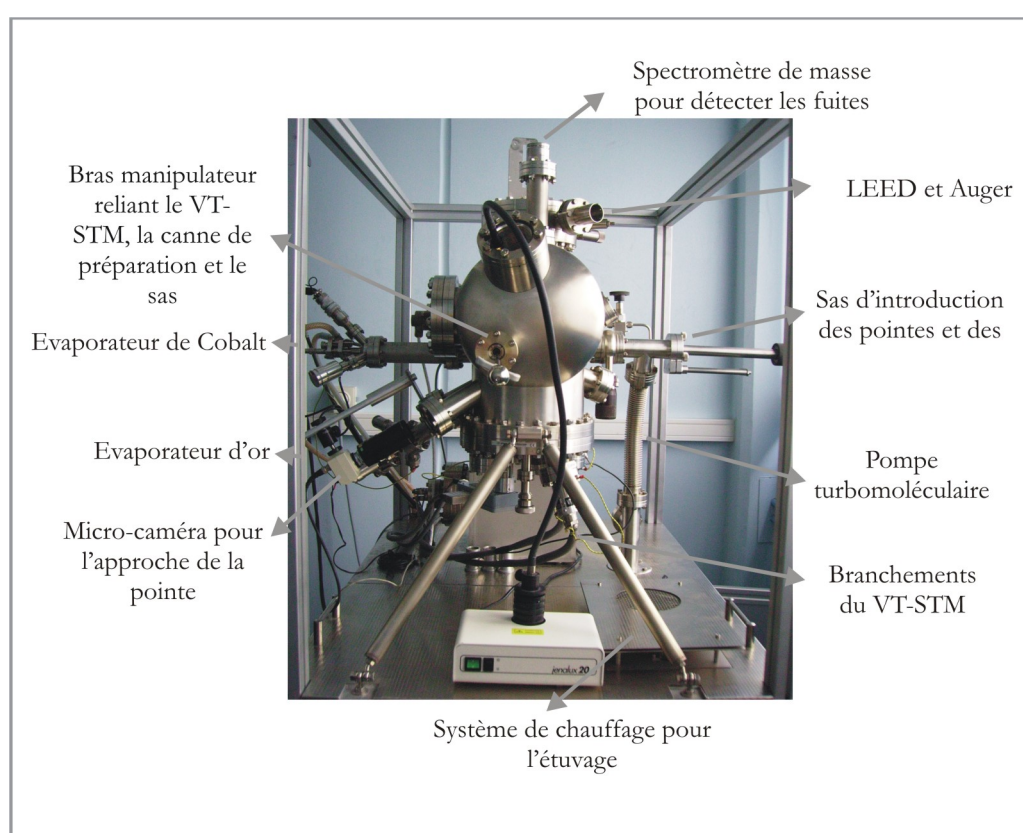


FIG. 2.1 – *Dispositif expérimental*

fonction de la résistivité de l'échantillon, mais nécessite un porte-échantillon particulier et contraignant. Les mesures de température des échantillons sur la canne sont effectuées à l'aide d'un pyromètre (Ircon Modline 5, IR) fonctionnant de 300°C à 1400°C. Le LEED/Auger, une cellule d'évaporation par bombardement électronique (Omicron EFM-3) et une cellule d'évaporation par effet Joule (un filament de tungstène enroulé autour d'un creuset en alumine contenant le matériaux à évaporer) sont centrés sur la canne de préparation. Une autre cellule d'évaporation de type EFM-3 est centrée sur la tête du VT-STM, permettant des dépôts et des recuits in-situ. Un spectromètre de masse (Pfeiffer Prisma 80) permet d'analyser les gaz résiduels et d'identifier les fuites. Les échantillons sont déplacés à l'aide d'un wobblestick (bras manipulateur), reliant le VT-STM, la canne de préparation et le sas d'introduction.

Le LEED/Auger n'ayant servi que pour l'analyse qualitative (propreté et qualité des surfaces et des dépôts), nous ne détaillerons pas cette technique, et nous nous intéresserons plutôt au fonctionnement du VT-STM.

### 2.1.2. Le microscope à effet tunnel à température variable (VT-STM)

Le microscope à effet tunnel (STM) a été mis au point en 1982 par Binnig et Rorher [53], à qui il a valu le prix Nobel en 1986. Il est le premier de la famille des microscopes en champ proche (STM, AFM, SNOM [54] pp. 75, 94 et 120), dont le principe repose sur la mesure d'une propriété physique  $\phi$  par une sonde locale. Le déplacement parallèlement à une surface de cette sonde permet d'obtenir une cartographie de  $\phi$  avec une très haute résolution. Dans le cas du STM, la mesure représente un relevé topographique de la surface à l'échelle atomique.

#### 2.1.2.1. L'effet tunnel

Un électron est représenté par sa fonction d'onde dont le carré du module donne sa densité de probabilité de présence. Ainsi il existe partout à la fois dans l'espace, avec une probabilité plus ou moins élevée. Lorsqu'on place sur son chemin une barrière de potentiel, un électron de plus faible énergie ( $E$ ) que celle-ci peut la traverser et exister des deux côtés de la barrière [55] (pp. 39). Il est important de noter que la probabilité de traverser la barrière décroît exponentiellement avec la largeur  $d$  de la barrière (fig. 2.2), si  $V_0$  est la hauteur de la barrière, le courant tunnel est donné par :

$$I \propto e^{-2Kd} \text{ avec } K = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \quad (2.1)$$

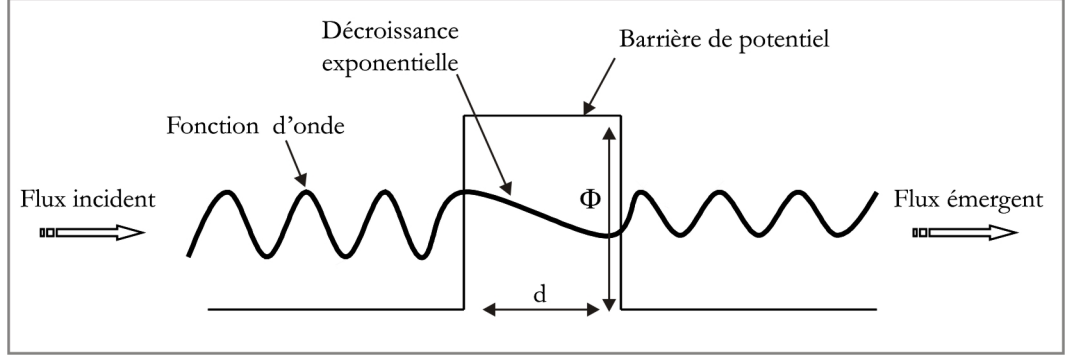


FIG. 2.2 – L'effet tunnel

### 2.1.2.2. Application à la topographie

Dans un métal ou un semi-conducteur, les électrons de conduction sont très délocalisés et forment une mer dans l'ensemble du cristal. En surface, la fonction d'onde électronique ondule au rythme des atomes et s'étend sur quelques angströms en dehors du matériau. Il suffit donc d'approcher une pointe conductrice très près de la surface, sans pénétrer dans le volume, pour que les électrons existent à la fois dans la pointe et dans le matériau et puissent passer par effet tunnel de l'un à l'autre. Le courant tunnel est proportionnel au coefficient de transmission  $T$  [56]. C'est la dépendance exponentielle du courant tunnel avec la distance qui confère au STM sa très grande sensibilité aux variations de hauteur de la surface.

Pour obtenir une topographie de la surface, il suffit alors de déplacer la pointe parallèlement à la surface et d'enregistrer les variations du courant tunnel (2.3). En fait, un STM fonctionne généralement en mode courant constant. Une boucle de contre-réaction commande alors le déplacement vertical de la pointe de façon à maintenir le courant mesuré  $I_t$  à une valeur de consigne  $I_0$ . L'enregistrement des variations d'altitude de la pointe donnent un relevé topographique de la surface et la résolution verticale est de l'ordre de 1/100 d'Å. La résolution latérale quant à elle est essentiellement limitée par la taille de l'apex, c'est-à-dire par le rayon de courbure de la pointe à son extrémité, elle est de l'ordre de 1 Å.



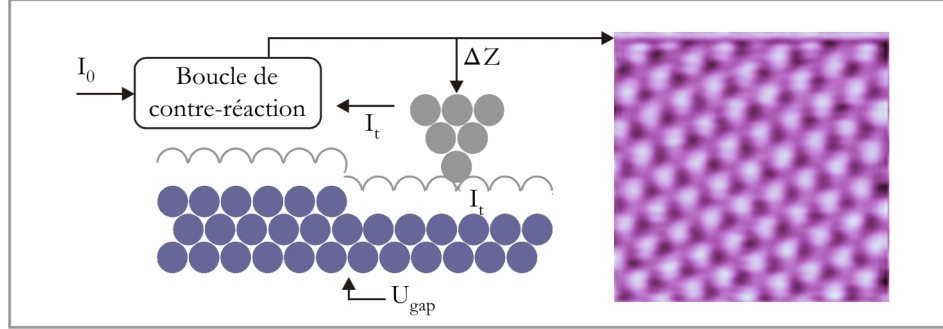


FIG. 2.3 – Topographie en mode courant constant

### 2.1.2.3. Modèle de Tersoff et Hamann et interprétation des images STM

A l'échelle atomique, une image STM ne représente pas la topographie exacte de l'échantillon observé, mais les variations locale de la densité d'état. Un calcul a été effectué par Tersoff et Hamann [57] pour évaluer le courant tunnel dans la géométrie du STM. En modélisant la pointe par une sphère et une fonction d'onde de type s, le courant tunnel est donné par l'expression :

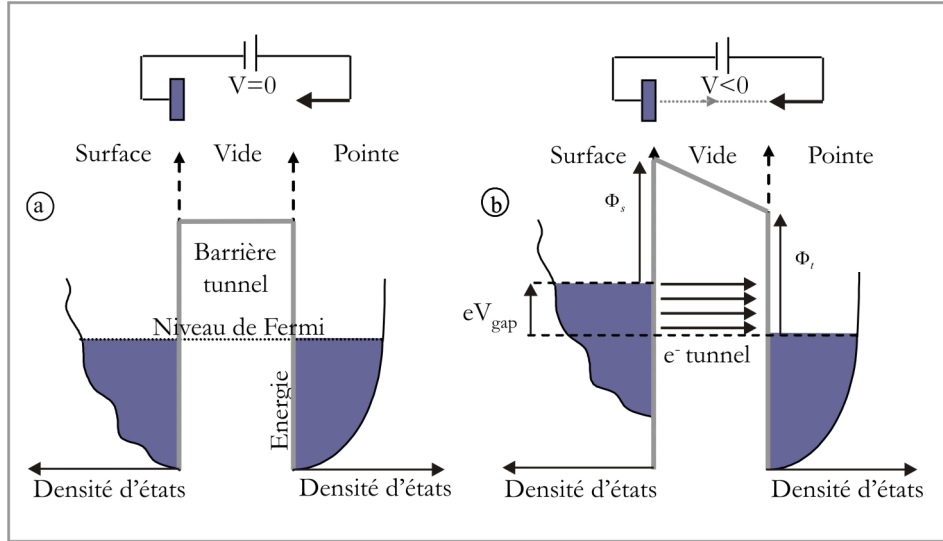


FIG. 2.4 – a) pas de tension, pas de courant - b) courant tunnel avec une tension négative appliquée sur l'échantillon, les états vides de la pointe sont convolués par les états occupés de l'échantillon

$$I(r_0, V) = \frac{e^2 V}{\hbar} \beta \int_{E_F + eV}^{E_F} dE \rho_s(\vec{r}_{//}, E) \rho_t(E - eV) T(E, V, z) \quad (2.2)$$

Avec :

- $\rho_s(\vec{r}_{//}, E)$  la densité d'état locale (LDOS) de la surface à la verticale de la pointe.
- $\rho_t(E - eV)$  la densité d'état (DOS) de la pointe.
- $T(E, V, z)$  le coefficient de transmission au travers de la barrière tunnel.

La figure 2.4 schématise la relation donnée par Tersoff et Hamann. On comprend alors que le courant tunnel est proportionnel à la densité d'états locale de l'échantillon convoluée par celle de la pointe, le tout intégré entre la masse et le potentiel appliqué. Une tension de gap ( $U_{gap}$ ) positive appliquée à l'échantillon donnera une cartographie des états vides de l'échantillon, alors qu'une tension négative donnera une cartographie des états pleins au voisinage du niveau de Fermi.

L'interprétation des images STM est par conséquent délicate, puisque les corrugations mesurées ne correspondent pas nécessairement à des variations topographiques, mais plutôt aux variations de la densité d'état locale. Ceci sera illustré par la reconstruction (7x7) de la face (111) du silicium, où le choix de la polarité modifie radicalement l'image STM (voir chap. 3.1.1), et par la reconstruction  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  du système Au/Si(111), où chaque protusion unique observée représente en fait trois atomes d'or (voir chap. 3.2.1).

#### 2.1.2.4. STM à température variable

Nous avons utilisé un STM commercial Omicron de type VT-STM (variable temperature STM), fonctionnant de la température ambiante jusqu'à 1100°C, l'échantillon étant chauffé soit par courant direct, soit par une résistance placé derrière lui. Les contraintes mécaniques (suspension par ressort, freinage par courant de foucault...) et électroniques inhérentes au STM peuvent être trouvées dans la littérature [58]. Nous insisterons cependant sur les particularités liées au fonctionnement aux hautes températures.

La tête du STM est munie de deux griffes en tantale amenant le courant, placées de part et d'autre de l'emplacement prévu pour le porte-échantillon. Celui-ci possède deux contacts, l'un isolé, l'autre à la masse. Selon le porte-échantillon choisi, le courant passe directement dans l'échantillon, on peut alors atteindre, selon la résistivité de

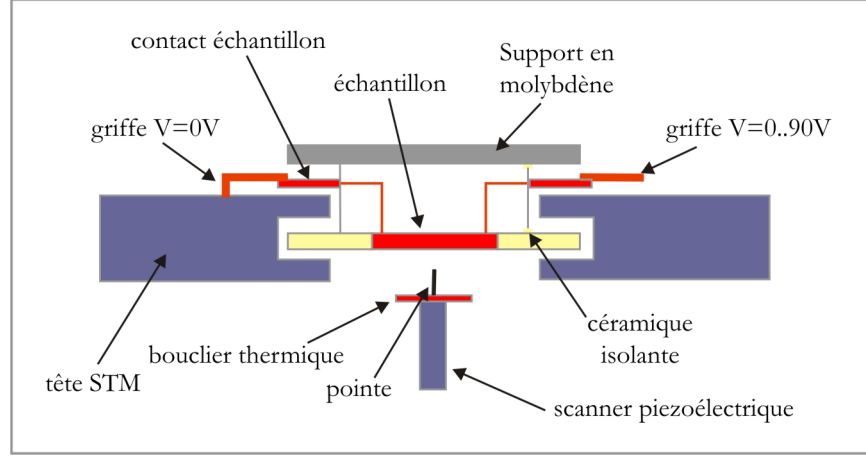


FIG. 2.5 – Chauffage par courant direct sur la tête STM

l'échantillon, des températures de l'ordre 1100°C, ou il passe dans une résistance intégrée, la température maximale est alors de 300°C. Un bouclier thermique placé sous la pointe protège le scanner piézoélectrique du rayonnement thermique. Le scanner restant à température ambiante, il n'est pas nécessaire de le calibrer, c'est-à-dire de retrouver le rapport entre la tension appliquée aux céramiques piezo-électriques et la distance mesurée, en fonction de la température.

Dans le cas du chauffage par courant direct, une tension (de 0 à 90V) est appliquée à une borne de l'échantillon, l'autre étant à la masse. Il existe donc dans l'échantillon un gradient de tension qui modifie la tension de gap en fonction de la position de la pointe sur la surface. La solution à ce problème est de superposer une tension compensation à la tension de gap (fig. 2.6).

$$V_{gap}^{eff} = V_{gap} + V_H \frac{l_x}{l_{ech}} + V_{comp} \quad (2.3)$$

d'où

$$V_{comp} = - \frac{V_H l_x}{l_{ech}} \quad (2.4)$$

Un potentiomètre permet d'adapter en permanence cette tension de compensation en fonction de la position de la pointe. Cependant la position de la pointe étant délicate à déterminer, il est judicieux de régler la tension de compensation pour le milieu de l'échantillon et de se limiter à cette zone facilement repérable.

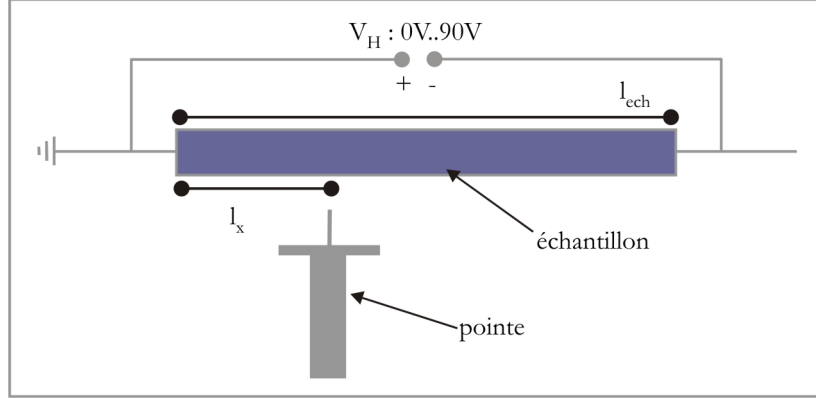


FIG. 2.6 – compensation de la tension de gap lors du chauffage par courant direct

### 2.1.3. Remarques sur la technique

Nous avons vu qu'une cellule d'évaporation était centrée vers la tête du VT-STM. Couplée au chauffage dans le STM, cette technique permet une grande liberté dans l'étude de la croissance cristalline.

Elle possède cependant certaines limitations. Celles-ci peuvent être d'ordre géométrique, la cellule ne peut pas être orientée perpendiculairement à la surface, ce qui peut influencer sur la croissance et poser problème lors de l'évaporation au travers d'un masque posé sur l'échantillon. Il y a aussi nécessairement un effet d'ombrage de la pointe lors de l'évaporation, comme illustré sur la figure 2.7 (b), ce qui empêche d'imager les surfaces pendant le dépôt. Il est toutefois possible d'avancer et de reculer la pointe au cours de l'évaporation et de prendre régulièrement des images. D'autres solutions existent comme le dépôt en phase vapeur [59] permettant le suivi en direct de la croissance.

Les problèmes de dérive thermique (dilatation/compression de l'échantillon et de la tête STM sous l'effet de la température) empêchent toute tentative d'imagerie durant les 30 premières minutes d'un recuit. Cette dérive devient généralement raisonnable au bout de 30 minutes, et quasiment négligeable après 2 heures. Pour des études quantitative (mesure de distances inter-atomiques...) il est cependant nécessaire d'attendre une demi journée, ou de balayer avec une très grande vitesse la surface (1 image/seconde au lieu de 1 image/minute en moyenne). Il est aussi possible de laisser la température s'équilibrer près d'un palier, puis d'imager sur le palier, comme illustré sur la figure 2.7 (a). Nous avons attendu que la dérive cesse à 815°C puis sommes monté à 830°C pour observer la transition 7x7/1x1 sur Si(111) sans être gêné par la dérive thermique.

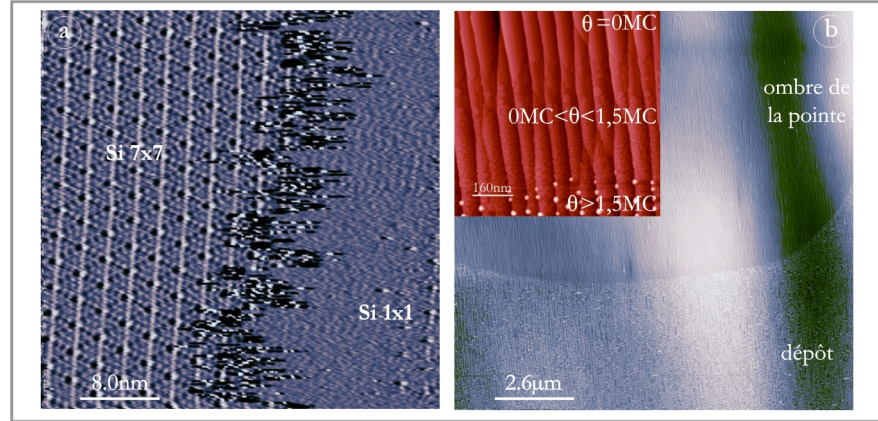


FIG. 2.7 – a)  $I=0,05\text{nA}$   $V=-2\text{V}$   $T=830^\circ\text{C}$   $40\times40\text{nm}^2$  transition  $7\times7/1\times1$  sur  $\text{Si}(111)$  - b)  $I=0,04\text{nA}$   $V=-2,5\text{V}$   $T=400^\circ\text{C}$   $13\times13\mu\text{m}^2$  ombre de la pointe lors d'un dépôt de  $3\text{MC}$   $\text{Au}/\text{Si}(111)$  - encart  $800\times800\text{nm}^2$  tous les taux de couverture sont présents à la limite de la zone d'ombre.

Enfin la complexité du porte échantillon prévu pour le courant direct (44 pièces) induit régulièrement des instabilités mécaniques lors de la réalisation des images STM, de plus la fragilité de pièces nécessite qu'elles soient régulièrement changées.

## 2.2. Gravure ionique réactive (RIE)

Les techniques de gravure servent à transférer le motif d'un masque à la surface d'un échantillon, les dimensions du motif pouvant être inférieures à 100nm. Trois types de gravure, représentés sur la figure 2.8, sont couramment utilisés en laboratoire et dans l'industrie microélectronique. La RIE se situe à mi-chemin entre les techniques de gravure physique et les techniques de gravure chimique. Dans le cas des gravures physiques les échantillons sont bombardés par des ions de haute énergie (quelques keV), ces méthodes sont très peu sélectives chimiquement (le masque subit autant de dommages que l'échantillon) mais produisent des motifs extrêmement anisotropes. Les gravures chimiques, par immersion d'un échantillon dans une solution chimiquement active avec le matériau, sont très sélectives chimiquement, et parfois cristallographiquement, mais sont très isotropes. La RIE couple les avantages de ces deux techniques, permettant des gravures sélectives et anisotropes.

L'idée est de bombarder l'échantillon avec les ions d'un plasma choisi pour être chimiquement actif avec la surface et inerte avec le masque. L'échantillon est placé

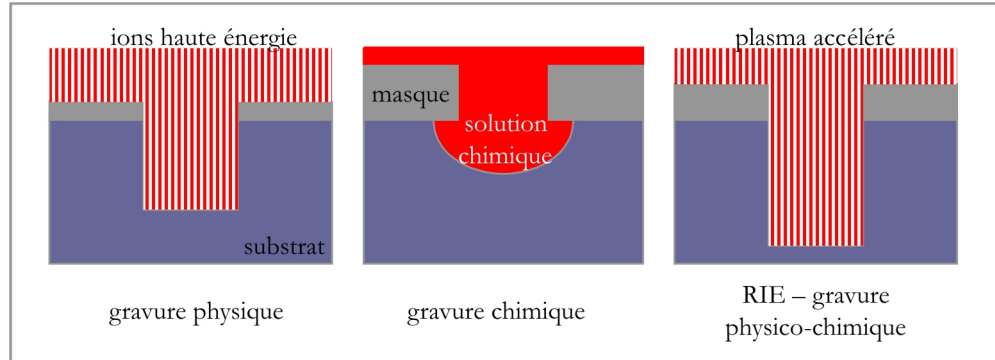


FIG. 2.8 – Représentation schématique des trois types de gravure les plus courants

sur support absorbant les électrons (semiconducteur), connecté à un générateur radio-fréquences (rf 13,96 MHz). Celui-ci ionise le gaz présent dans l'enceinte, créant un plasma. Les électrons du plasma, plus léger que les ions, possèdent un plus grand libre parcours moyen et ont donc statistiquement plus de chances de rencontrer le support et d'y être absorbés (auto polarisation). Ainsi il se crée un champ électrique (pouvant atteindre 1KeV) entre l'échantillon et les ions positifs du plasma, ceux-ci sont donc accélérés vers la surface à graver, ce qui est à l'origine de la gravure physique (fig. 2.9).

Au niveau de la surface, la réaction chimique est du type :



L'échantillon en phase solide réagit avec un réactant en phase gazeuse. Le produit de la réaction est en phase gazeuse, et peut donc être évacué facilement, contrairement à la gravure physique, où le produit peut se redéposer à la surface et bloquer la gravure. La partie chimique de la RIE peut induire des effets isotropes dans la gravure, ce phénomène peut être amorti par l'introduction d'un inhibiteur dans le plasma. Celui-ci se déposera sur les parois du motif gravé, protégeant les parties verticales des attaques chimiques, alors que sur les parties horizontales, il sera facilement désorbé par les ions hautement énergétiques (fig. 2.10).

L'utilisateur peut régler les paramètres suivant durant la gravure :

- la puissance : augmente l'ionisation du plasma et donc la tension d'autopolarisation, la gravure est plus physique donc plus anisotrope, mais la sélectivité chimique baisse.

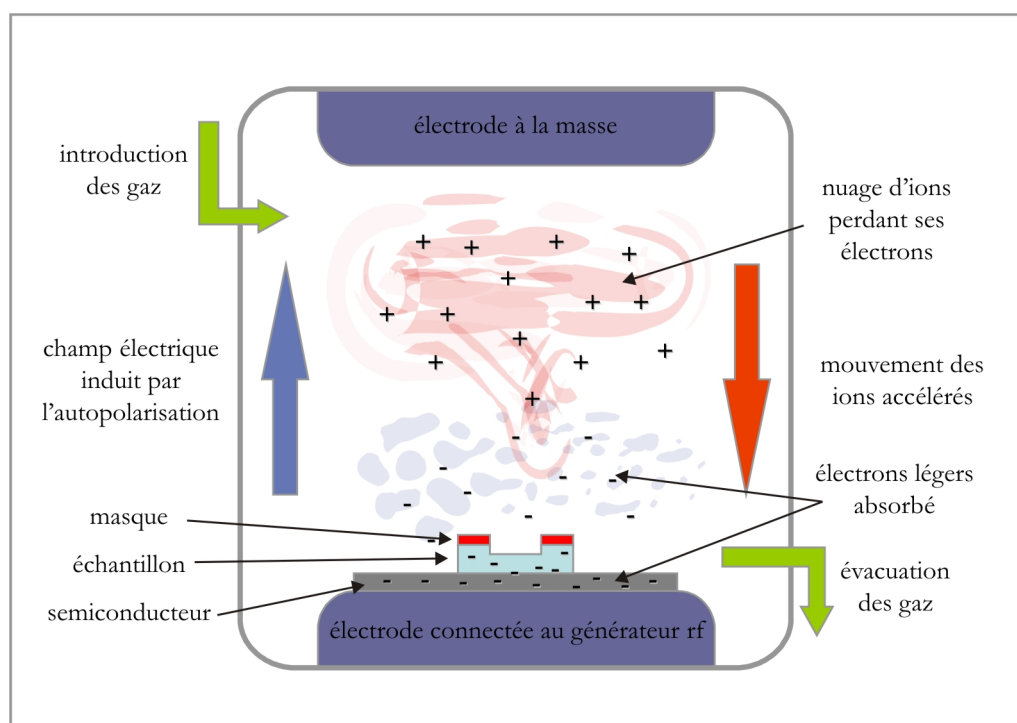


FIG. 2.9 – Représentation schématique de la gravure ionique réactive

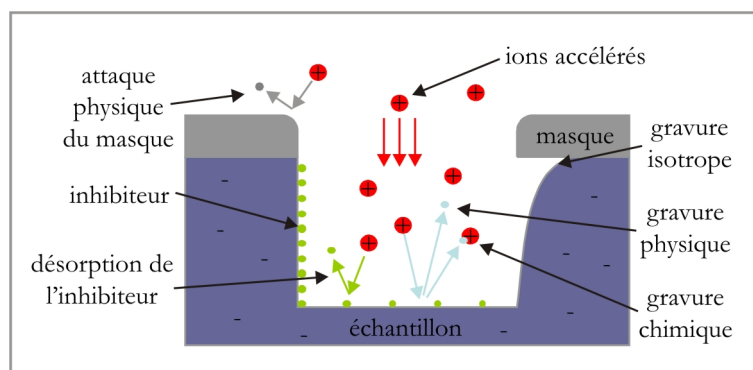


FIG. 2.10 – Mécanismes physico-chimiques prenant place pendant la gravure

- le débit : assure le renouvellement des espèces chimiques et donc la gravure chimique, un débit trop élevé peut ne pas laisser au gaz le temps d'être ionisé.
- la pression : son augmentation diminue le libre parcours moyen des espèces, les rends moins directionnelles et la gravure physique baisse, cependant il y a plus d'espèces en présence et la gravure chimique augmente.
- les gaz : ils sont choisis selon un compromis entre leur réactivité avec le matériaux à graver et leur réactivité avec le masque.

L'optimisation de ces paramètres peut changer drastiquement la qualité (sélectivité, anisotropie, profondeur) de la gravure.

## 2.3. Microscopie électronique en transmission (TEM)

Le premier prototype de microscope électronique en transmission a été mis au point en 1936 par Ruska, récompensé par un prix Nobel en 1986. La résolution d'un microscope étant limitée essentiellement par la longueur d'onde de son rayonnement, l'idée est d'utiliser des électrons de grande énergie (300 keV), et donc de faible longueur d'onde (0,02 Å), pour sonder la matière à l'échelle atomique.

Le fonctionnement de ce type de microscope étant très complexe, nous ne chercherons dans cette partie qu'à expliciter de façon simpliste les mécanismes liés à la formation des images haute résolution. Des études plus poussées, tenant compte en particulier des effets liés à l'appareillage, sont détaillées dans [60] (pp. 441-511).

### 2.3.1. Principe général

Le trajet du faisceau électronique dans le TEM rencontre sept étapes cruciales, illustrées sur la figure 2.11. Un système de condenseur permet de régler l'éclairement de l'échantillon (focalisation, surfocalisation...). Le faisceau est diffusé ou diffracté par l'objet sur l'objectif, celui-ci étant focalisé sur l'échantillon. L'objectif est l'élément essentiel du TEM puisque c'est lui qui assure le grandissement. Les électrons passent alors par le plan focal de l'objectif, au niveau duquel est placé un diaphragme de sélection. C'est dans ce plan que se forme un éventuel cliché de diffraction. L'image est ensuite formée sur le foyer image de l'objectif. Un système de lentilles permet de projeter sur un écran fluorescent le cliché de diffraction ou l'image, selon qu'il est focalisé sur le plan focal de l'objectif ou sur son foyer image. C'est un des grands intérêts du



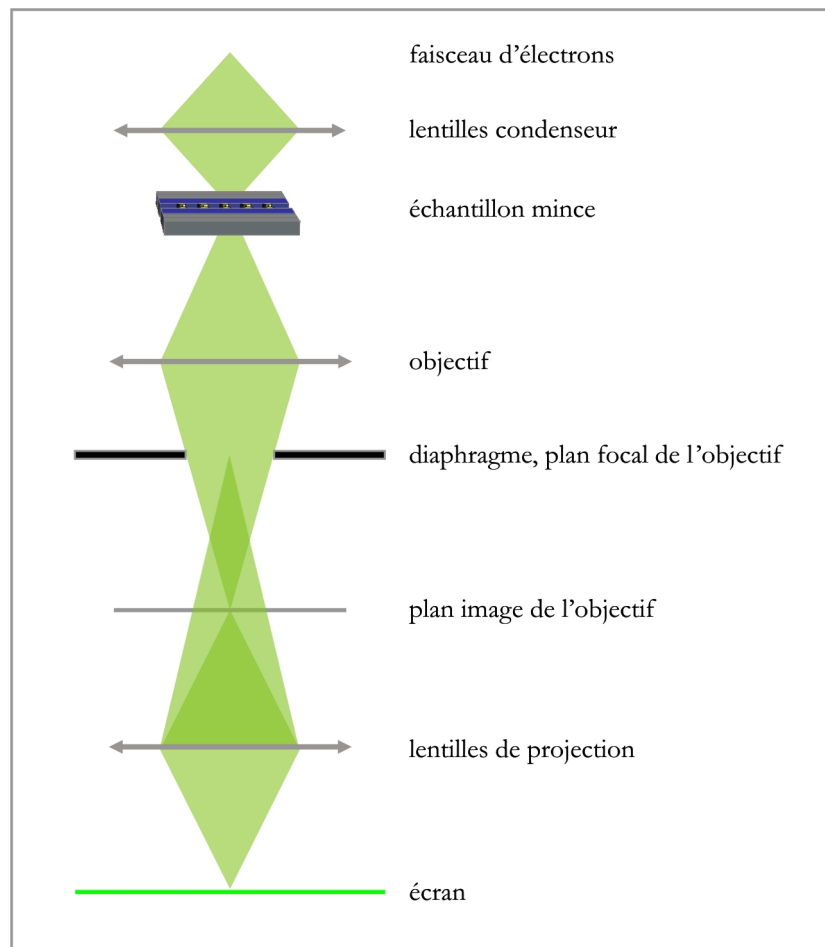


FIG. 2.11 – *schéma de principe de la microscopie électronique en transmission*

TEM que de pouvoir, par un simple changement de focalisation, obtenir soit le cliché de diffraction soit l'image dans l'espace réel.

En microscopie optique le contraste de l'image est essentiellement du à l'absorption de la lumière par le matériaux. En TEM les échantillons sont amincis de façon à limiter l'absorption. Ce sont les effets de diffusion et de diffraction des électrons dans l'échantillon qui sont responsables des contrastes observés sur les images. Supposons un échantillon composé de deux types de grains de composition différente (A et B). A ne diffuse pas les électrons, B les diffuse complètement. Le faisceau direct transmis n'est donc constitué que des électrons provenant de A. Un diaphragme de sélection placé après l'échantillon, centré sur le faisceau direct et de faible ouverture, permet d'éliminer les électrons diffusés par B. L'image projetée sur l'écran sera alors claire dans les zones correspondant à A et sombre dans les zones correspondant à B.

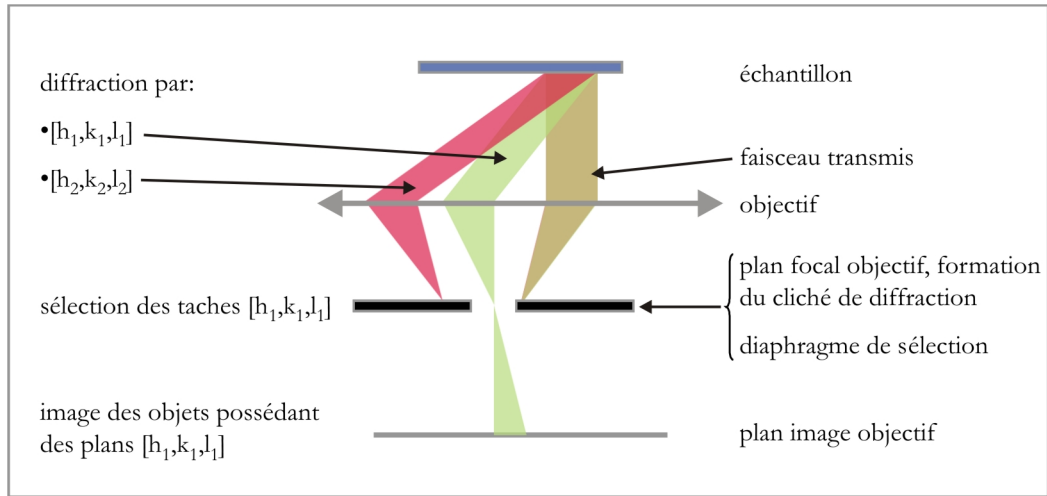


FIG. 2.12 – formation du contraste en TEM

Dans le cas d'un échantillon cristallin, l'ordre des atomes est répercuté sur la diffusion des électrons, on observe alors des effets de diffraction. A et B sont maintenant des cristaux possédant respectivement des plans  $[h_1 k_1 l_1]$  et  $[h_2 k_2 l_2]$ . Le faisceau transmis est alors constitué d'un faisceau direct et de taches correspondant à la diffraction par les plans  $[h_1 k_1 l_1]$  et  $[h_2 k_2 l_2]$ . En centrant le diaphragme de sélection sur le faisceau direct on obtient une image dite en champ clair. Les rayons provenant de A et B ayant été diffractés, ils sont arrêtés par le diaphragme et ils participent à la formation de l'image. A et B apparaissent donc sombres sur l'image, alors que les parties non cristallines de l'échantillon apparaissent plus claires. On parle d'image en champ sombre lorsque le

diaphragme de sélection est centré sur une tache de diffraction, comme illustré sur la figure 2.12. Si la tache  $[h_1k_1l_1]$  est sélectionnée, A apparaît clair sur un fond sombre. Dans le cadre de notre étude en haute résolution, le diaphragme était centré sur le faisceau direct, et l'ouverture réglée de façon à sélectionner les taches de diffractions d'indice faible ( $[111]$  par exemple).

### 2.3.2. Mode haute résolution

Le mode haute résolution permet d'obtenir une image de l'échantillon avec une résolution quasi-atomique par interférences entre le faisceau transmis direct et les faisceaux diffractés.

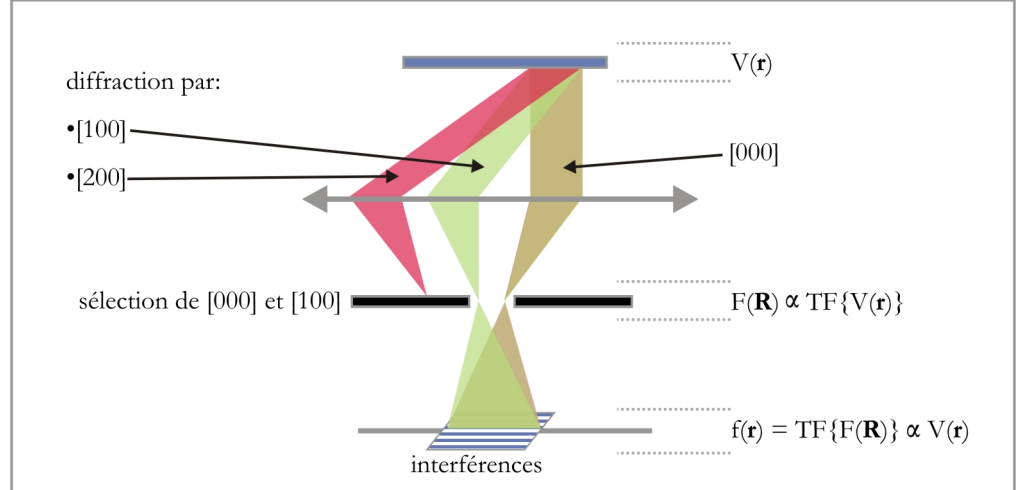


FIG. 2.13 – formation d'une image haute résolution

Il peut être montré que dans le cas d'une particule diffusée par un potentiel, l'amplitude de diffusion est proportionnelle à la transformée de Fourier du potentiel [61] pp. 906-910 :

$$F(\mathbf{R}) \propto \int d^3\mathbf{r} e^{2i\pi\mathbf{r}\mathbf{R}} V(\mathbf{r}) = TF\{V(\mathbf{r})\} \quad (2.6)$$

Avec :

- $V(\mathbf{r})$  le potentiel en un point  $\mathbf{r}$  de l'objet
- $\mathbf{R}$  un vecteur du réseau réciproque

Dans le plan focal de l'objectif, assimilé à la sphère d'Ewald, on obtient donc le cliché de diffraction pour un échantillon cristallin. En négligeant le grandissement de l'objectif, on obtient, dans le plan image de l'objectif, la transformée de Fourier des amplitudes  $F(\mathbf{R})$  diffusées dans le plan focal.

$$f(\mathbf{r}) = TF\{F(\mathbf{R})\} \propto TF\{TF\{V(\mathbf{r})\}\} = V(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

L'image est donc une projection du potentiel, aux défauts de l'objectif près. Dans le cas d'un cristal périodique, on peut écrire le potentiel sous la forme d'une série de Fourier, ou plutôt sa projection dans le plan d'observation pour le TEM :

$$V(x, y) = \sum_h \sum_k V(hk0) \cos[2\pi(hx + ky)] \quad (2.8)$$

Le diaphragme de sélection permet de tronquer cette somme infinie. Si, par exemple, on sélectionne la tache centrale et une tache de diffraction  $[100]$ , on a dans le plan image :

$$f(x, y) \propto V(000) + V(100) \cos(2\pi x) \quad (2.9)$$

Le faisceau direct transmis, terme  $V(000)$ , contient l'information sur le contraste. Il interfère avec le second terme sinusoïdal pour former dans le plan image un système de franges sinusoïdales rectilignes, parallèles aux plans  $(100)$  et de période  $d(100)$  (multiplié par le grandissement de l'objectif), comme illustré sur la figure 2.13.

Les images TEM en mode haute résolution montrent les plans, voire les rangées atomiques (en sélectionnant d'autres taches de diffraction). Elles sont formées par la diffusion, la diffraction et les interférences des électrons du faisceau incident, ce qu'on observe n'est donc pas nécessairement la réalité, et leur interprétation doit être faite avec prudence. Sur l'exemple de la figure 2.13 il n'y aurait aucune information sur l'existence de plans  $(200)$ , alors qu'ils correspondent à une réalité physique, puisque qu'ils diffractent avec une intensité non nulle.

## 2.4. Réacteur à hydrogène

Un réacteur capable d'effectuer des recuits à plus de  $2000^\circ\text{C}$  sous flux gazeux a été développé par A. Leycuras au CHREA de Nice pour la croissance CVD et LPE du 3C-SiC [62].

Un tube en graphite est chauffé par rayonnement par deux éléments résistif indépendants. Un porte-échantillon rotatif inclinable est placé au centre du tube en graphite. L'ensemble est placé dans une enceinte cylindrique en acier inoxydable double paroi, refroidie par circulation d'eau, et pompée par une pompe primaire. Un système de régulation permet de maintenir une pression constante durant l'érosion. Un système d'introduction de gaz permet de faire circuler un flux contrôlé, essentiellement localisé dans le tube en graphite (fig 2.14). Cette géométrie, dite "hot wall", permet d'assurer un chauffage uniforme, avec un éventuel gradient de température, de l'échantillon. Le gaz aussi est chauffé, ce qui augmente sa longueur de diffusion et permet une meilleure érosion de l'échantillon.

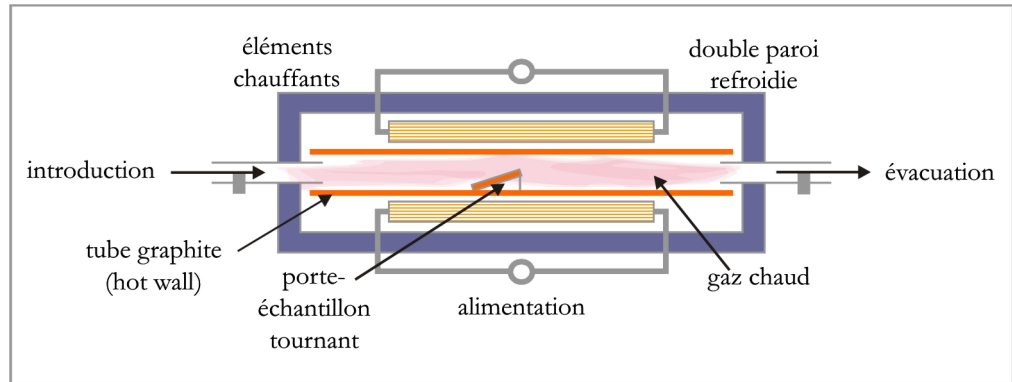


FIG. 2.14 – principe du réacteur

## 2.5. Membranes d'alumine poreuses

Les membranes d'alumine poreuses sont des structures poreuses naturellement organisées. Les pores sont très verticaux, leur diamètre peut varier entre 20 et 200nm et leur rapport d'aspect (hauteur/largeur) est très élevé ( $> 500$ ), de plus ceux-ci sont arrangés en un réseau hexagonal (structure en nids d'abeilles). Leur méthode de fabrication relativement légère, par voie électrochimique, dans un environnement non contraignant, air ambiant, les rends particulièrement adaptées pour la fabrication de nano-composants. Elles ont déjà été utilisées comme moule pour la croissance de nano-fils thermo-électriques [63] et de matériaux magnétiques (stockage magnétique vertical) [64], comme masque pour la croissance de matériaux multiples [65], et nous leur trouverons plus loin une application comme masque pour la gravure du SiC (chap. 4, [66, 67]).

### 2.5.1. Croissance des membranes

Les phénomènes physico-chimiques responsables de la croissance organisée des pores sont détaillés dans [68] et les références associées.

La croissance de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  s'effectue à l'interface  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  selon la réaction chimique :



La conversion d'aluminium en alumine entraîne une variation du volume, fonction de la tension d'anodisation, puisque  $2\text{Al}$  deviennent  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les contraintes induites par cette variation du volume sont relaxées par la création de dépressions réparties aléatoirement et de dimensions variées à la surface de  $\text{Al}$ . Au fur et à mesure de la croissance ces dépressions se regroupent en domaines au sein desquels elles acquièrent des tailles monodisperses et s'organisent en un réseau hexagonal. Cette organisation est la conséquence d'interactions répulsives entre les pores au niveau de l'interface  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ , dues aux contraintes citées précédemment. Les domaines possèdent une taille critique en-deçà de laquelle ils sont absorbés par les autres domaines. Au final on obtient des réseaux de pores organisés à l'intérieur de domaines dont l'aire peut couvrir plusieurs  $\mu\text{m}^2$ .

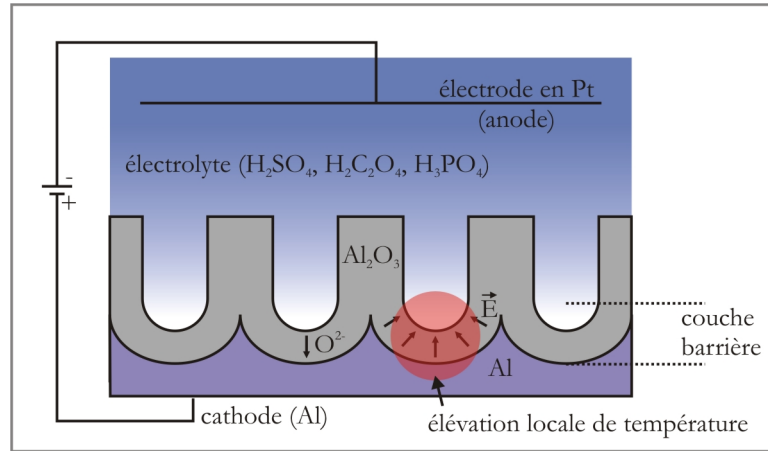


FIG. 2.15 – Croissance des membranes d'alumine poreuses.

D'un point de vue électro-chimique, le champ électrique est amplifié au niveau des dépressions à l'interface  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  (fig. 2.15). Ceci accélère la diffusion des ions  $\text{O}_2^-$  dans la barrière d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les réactions chimiques sont alors plus actives au centre des

dépressions, ce qui entraîne une accélération locale de la croissance mais aussi une élévation de température. L'augmentation de température active les réactions chimiques entre l'acide choisi pour l'électrolyse et la surface d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , qui est alors dissous. L'équilibre entre ces deux réactions contradictoire mène à la formation d'une couche barrière au fond des pores dont l'épaisseur est fonction (environ égale) de la tension d'anodisation. Sur les bords des dépressions, la croissance de l'alumine est plus lente, mais sa dissolution par l'acide n'est pas activée, ce qui mène à la formation des parois verticales.

Le paramètre essentiel de la croissance des membranes poreuses est la tension (V) d'anodisation. Les acides sont choisis en fonction de leurs propriétés de conduction électrique à une tension donnée. Empiriquement, la distance moyenne ( $d_{int}$ ) entre pores est :

$$d_{int} = 2,5 * V \quad (2.11)$$

Avec  $d_{int}$  en nm et V en volts. Le diamètre moyen des pores est estimé à 30% de la distance interpores.

### 2.5.2. Préparation des membranes

La préparation des membranes nécessite plusieurs étapes. Les plaquettes d'aluminium (pureté 99,999%, épaisseur 0,25 à 1mm, diamètre 2 ou 4cm) sont électropolies afin de supprimer la couche d'oxide natif présente à la surface. Elles sont ensuite plongées dans un bain électrolytique thermalisé. Cette thermalisation est essentielle puisqu'elle localise l'élévation de température au fond des pores. Une première anodisation ( $t > 12\text{h}$ ) est alors réalisée, menant à la formation de pores peu verticaux et très désordonnés en surface, mais permettant l'organisation des dépressions à l'interface  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ . Cette première membrane est dissoute dans une solution de  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  à  $45^\circ\text{C}$  pendant 12h. La surface de l'Al est alors préstructurée, et lors d'une seconde anodisation, les pores peuvent croître verticalement sur le réseau de dépressions ainsi formé. On obtient alors une membrane d'alumine dont les pores sont très verticaux et organisés en domaines de grande taille (fig. 2.16 a). L'épaisseur de la membrane d'alumine dépend du temps d'anodisation (et de l'acide choisi), typiquement la croissance s'effectue à une vitesse de quelques  $\mu\text{m.h}^{-1}$ .

On peut obtenir une membrane libre par dissolution de l'aluminium dans une solution de  $\text{CuCl}_2$ . Enfin la couche barrière au fond des pores peut être ouverte par dissolution dans une solution de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Les tensions optimales pour la croissance organisée sont 25, 40 et 195V, dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $0,3\text{mol.L}^{-1}$ ),  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ( $0,3\text{mol.L}^{-1}$ ) et  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1%w.m.) menant à la formation de pores de diamètres 20, 40 et 180nm pour des distances interpores de 60, 100 et 500nm.

En principe on peut obtenir une membrane dont l'épaisseur varie de 0 à plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$ . Cependant dans le cas des membranes fines (rapport d'aspect  $< 5$ ), nécessaires comme masque pour la croissance, les deux dernières étapes (dissolution de l'Al et ouverture de la couche barrière) sont particulièrement délicates, menant régulièrement à une dissolution complète de la membrane, de plus ces membranes sont fragiles et peu aisées à manipuler.

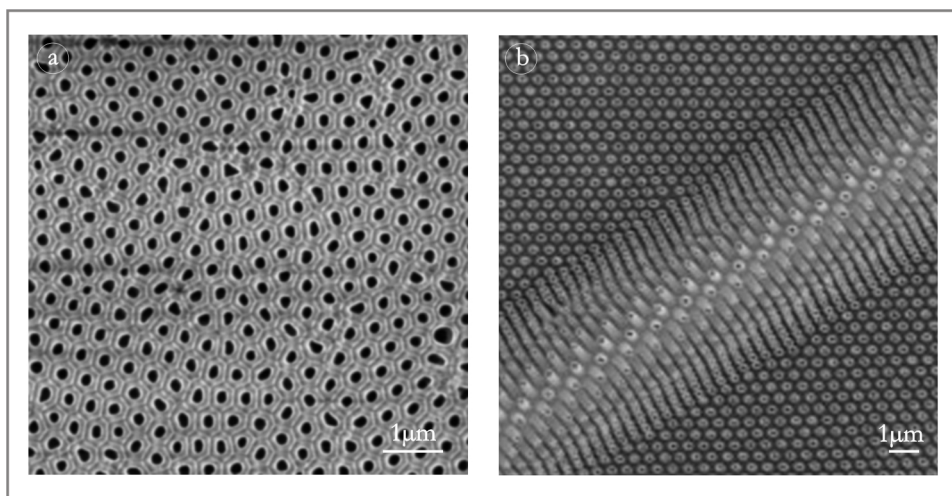


FIG. 2.16 – a) membrane d'alumine poreuse polydomaine (195V,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) - b) membrane d'or monodomaine, la structure tubulaire ressort dans le pli.

Il est possible, en utilisant les membranes d'alumine poreuse, de faire croître des membranes d'or poreuse [69], répliquant le motif de la membrane d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Celles-ci sont obtenues par pulvérisation d'or sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  poreux, puis croissance électrochimique d'or. L' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est ensuite dissous dans  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et la membrane d'or libre ainsi préparée a une structure tubulaire (fig. 2.16 b), elle a une épaisseur ne pouvant excéder 800nm. Cette structure est plus souple et s'adapte mieux au substrat lorsqu'elle sert de masque de dépôt ou de gravure.



### 2.5.3. Membranes monodomaines

Nous l'avons vu, lors de la seconde anodisation les pores poussent sur un substrat naturellement pré-structuré par la première anodisation. S'il est impossible d'obtenir une organisation de type monodomaine, du fait de la stabilité des domaines au-delà d'une certaine taille critique, il est possible d'imposer artificiellement un réseau monodomaine de dépressions sur la surface d'aluminium par nano-imprint [70]. La technique consiste à transférer par pression le motif d'un matériau possédant un réseau organisé de pointes à sa surface sur la surface d'aluminium avec des pressions de l'ordre de  $10\text{kN.cm}^{-1}$ .

Le motif peut être carré ou hexagonal, et les conditions d'anodisation pour la croissance de la membrane sont choisies en fonction du paramètre de maille du motif, en accord avec la relation 2.11. Toute la difficulté réside dans la préparation du tampon, certains sont disponibles commercialement pour des prix prohibitifs, et dans le cadre de cette thèse nous avons utilisé des tampon en Ni préparés au MPI-Halle.

La technique de préparation des tampons est décrite dans [71]. En bref un réseau de dépressions est créé par la lithographie optique interférentielle sur un wafer de Si(100). Ce réseau sert de moule à la croissance électrochimique d'une couche de Ni de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, possédant alors le motif inverse à sa surface. C'est cette couche de Ni qui est ensuite utilisée comme tampon. Le motif peut-être carré ou hexagonal, avec une maille d'environ 400nm. Notons qu'on peut faire croître plusieurs tampons sur un même substrat de Si texturé et qu'un même tampon est réutilisable une dizaine de fois. Cette méthode permet donc d'obtenir des membranes d'alumine poreuses monodomaines sur des aires de plusieurs  $\text{cm}^2$ . La densité du réseau ne dépend que de la technique utilisée pour la réalisation du tampon de nano-imprint.

---

### Fonctionnalisation des surfaces nano-texturées de silicium

---

La croissance de nanostructures magnétiques sur substrats de silicium représente un défi du fait de l'apparition systématique de siliciures non magnétiques à l'interface métal/silicium. L'idée ici est de passiver localement et chimiquement les surfaces de silicium pré-structurées, par des réseaux organisés de nano-plots apparaissant lors d'un dépôt d'or. Ces réseaux de plots peuvent alors être fonctionnalisés par un dépôt de cobalt, présentant localement des propriétés magnétiques.

Comme étudié au chapitre 1, le mode croissance Stranski-Krastanov, c'est-à-dire la croissance d'îlots tridimensionnels sur une couche de mouillage, permet d'obtenir des nano-plots avec une répartition spatiale et de distribution de taille relativement aléatoire, mais contrôlable par le choix de la température du substrat et du flux d'évaporation. De plus la croissance d'un adsorbat sur un substrat peut être contrôlée par un réseau de piège à la surface de ce dernier. Les surfaces vicinales possèdent intrinsèquement de tels pièges sous la forme de marches ou de marches rectilignes, parallèles entre elles et équidistantes. Elles peuvent par conséquent servir de gabarit pour la croissance de réseaux unidimensionnels de nano-objets. Dans le cas de Au/Si, la formation d'îlots tridimensionnels a été observée dans [72] pour des températures supérieures à 280°C. L'influence sur la croissance des îlots tridimensionnels des paquets de marches d'une surface vicinales ou d'une surface pré-structurée a été observée respectivement dans [73] et [50, 51]. Plusieurs modèles ont été proposés pour la structure des îlots, comme une structure coeur-coquille [74, 75], ou un îlot d'or pur reposant sur une base de Si ou

siliciure d'or [76, 77]. Cependant aucune étude détaillée de la croissance des ces îlots n'est disponible, de plus les travaux concernant la structure des îlots ont été réalisés sur des plots possédant des diamètres de plusieurs centaines de nanomètres.

Après être revenu brièvement sur la structure et les techniques de préparations des surfaces vicinales de Si, nous étudierons la croissance de l'or sur ces surfaces par STM, en fonction de la température du substrat et du flux d'évaporation. Cette étude nous permettra de déterminer les conditions de croissance nécessaires à la formation de réseaux uni-dimensionnels de plots alignés sur les paquets de marches [78]. Nous présenterons ensuite une étude locale par STM et TEM en vue transverse donnant accès à la structure chimique et cristallographique des ces îlots. Nous montrerons enfin des résultats préliminaires sur la fonctionnalisation des îlots tri-dimensionnels par un dépôt de cobalt [79].

### 3.1. Le silicium, la face (111) et les faces vicinales [112].

Le silicium cristallise dans le groupe d'espace cubique  $Fd\bar{3}m$  avec un atome en  $(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$  et de paramètre de maille  $a=5,43\text{\AA}$ . Cette structure est celle du diamant, elle se comprend mieux en déplaçant l'origine de la maille. Elle possède alors un atome en  $(0, 0, 0)$  dans un système cubique à faces centrées, et 4 atomes remplissant la moitié des sites tétraédriques (fig. 3.1).

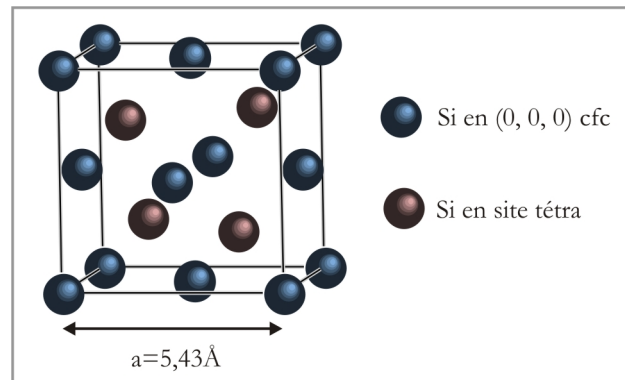


FIG. 3.1 – maille élémentaire du silicium

### 3.1.1. La surface (111) du silicium

La surface (111) du silicium présente un arrangement hexagonal des atomes, dont la maille a pour paramètre  $a=3,84\text{\AA}$ . Cependant une telle surface, dite (1x1), n'existe pas à température ambiante. Clivée sous ultra-vide, la surface de Si(111) est reconstruite (2x1) [80, 81]. Lors d'un recuit à environ  $500^\circ\text{C}$ , elle subit une transition de phase irréversible, elle est alors reconstruite (7x7). La reconstruction (1x1) (fig. 3.2) apparaît au-delà de  $830^\circ\text{C}$ , lors d'une transition de phase réversible (fig. 2.7 a). Il faut cependant noter qu'elle n'existe pas sous la forme schématisée, mais plutôt sous une forme désordonnée [82] et [14] (pp. 151). C'est cependant cette maille qui sert à définir les reconstructions du silicium, ainsi que les dépôts que nous effectuerons sur cette surface.

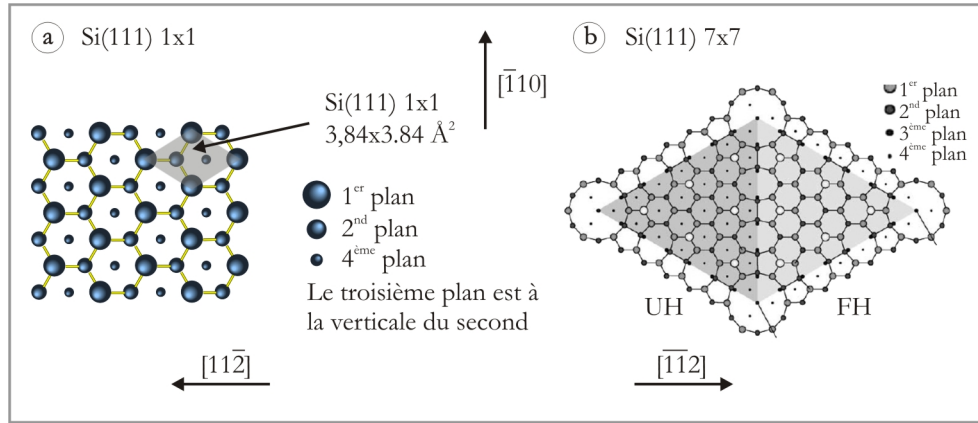


FIG. 3.2 – Représentation schématique d'une surface de Si(111) a) reconstruite (1x1) - b) reconstruite (7x7) - voir texte pour les détails.

La reconstruction (7x7) a été décrite en 1985 par Tayanagi et al. [83], le modèle est appelé "dimer adatom stacking fault (DAS)" (fig. 3.2 b). La surface de Si(111) y est modifiée sur ses 4 premiers plans. La moitié des dimères sont formés dans le troisième plan sur les bords de la maille élémentaire, 36 liaisons pendantes du second plan sont saturées par 12 adatoms du premier plan, et il existe une faute d'empilement entre le troisième et le quatrième plan dans une moitié de la cellule élémentaire. Il reste 6 liaisons pendantes dans le second plan. Au final, les 49 liaisons pendantes présentes dans 7 maille (1x1) sont remplacées par un total de 19 liaisons pendantes. 12 sont sur les adatoms du premier plan, 6 dans le second plan et une dans le coin (corner hole) de la reconstruction. C'est cette reconstruction qui minimise le nombre de liaisons pendantes, et par conséquent l'énergie de la surface de Si(111).

L'asymétrie provoquée par la faute d'empilement entre le troisième et le quatrième plan est observable en STM. Les points brillants observés sont les 12 adatoms de la surstructure. Imagés en états vides (fig. 3.3 a), les adatoms apparaissent tous de la même manière, alors qu'en état plein (fig. 3.3 b), on peut voir une différence de hauteur entre les deux moitiés de la reconstruction. Cet effet n'est pas du à l'arrangement atomique, qui provoque seulement une différence de  $10^{-3}\text{nm}$  [84] non observable en STM. Le fait qu'elle apparaisse seulement en états pleins indique une origine électronique. Cette asymétrie permet de vérifier l'orientation des surfaces de Si(111) puisque la partie haute ("faulted half") pointe selon la direction  $[\bar{1}\bar{1}2]$  et la partie basse ("unfaulted half") pointe selon  $[11\bar{2}]$ .

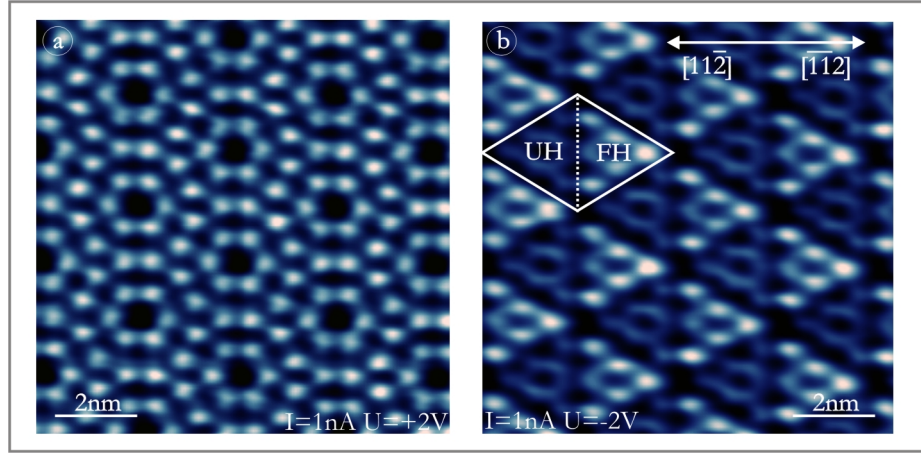


FIG. 3.3 – Reconstruction  $7\times 7$  observée en STM - a) états vides - b) états pleins montrant les parties "faulted half" (FH) et "unfaulted half" (UH).

### 3.1.2. Si(111) désorienté selon $[11\bar{2}]$ et $[\bar{1}\bar{1}2]$ : surfaces vicinales

Les surfaces vicinales de Si(111), selon leur azimuth, peuvent présenter plusieurs morphologies comme illustré sur la figure 3.4 (b). Pour des angles azimutaux ( $\pm 20^\circ$ ) autour d'une désorientation selon la famille  $\{\bar{1}\bar{1}2\}$  la surface présente un réseau de marches simples ou triples, alors que pour des angles azimutaux d'environ  $\pm 40^\circ$  autour d'une désorientation selon la famille  $\{11\bar{2}\}$  les marches s'organisent en paquets.

Dans la phase  $1\times 1$ , les marches selon  $[11\bar{2}]$  possèdent 2 liaisons pendantes par atomes alors que selon  $[\bar{1}\bar{1}2]$  elles possèdent une liaison pendante par atome (fig. 3.4 a), et cette asymétrie se retrouve dans la phase  $7\times 7$ . C'est cette différence qui est à l'origine

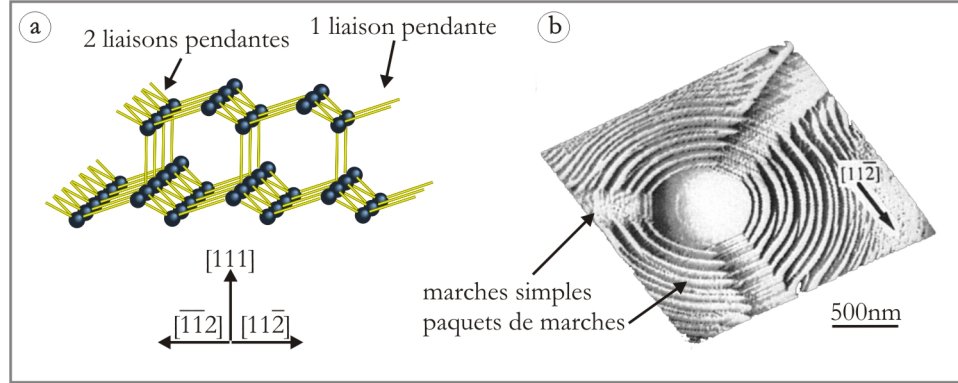


FIG. 3.4 – a) Asymétrie des surfaces vicinales de  $\text{Si}(111)$  : 1 liaison pendante selon  $[11\bar{2}]$ , 2 liaisons pendantes selon  $[\bar{1}\bar{1}2]$  - b) Surface multivinale de  $\text{Si}(111)$  [85].

du comportement différent des marches selon les deux directions, puisqu'elle induit une différence énergétique pour la formation des marches. La morphologie finale de la surface résulte de la compétition entre les énergies de surface de la reconstruction ( $7\times 7$ ) et de la phase ( $1\times 1$ ), ainsi que de l'énergie de formation des marches selon la directions et selon la reconstruction. Un tableau de ces différentes valeurs est présenté dans [86]. Les interactions entre marches ainsi que la  $7\times 7$  assurent une répartition régulière des marches, la largeur des terrasses étant quantifiée en unités de demi-cellule de ( $7\times 7$ ) ( $2,3\text{nm}$ ) [87] et [58] (pp. 728).

Les paquets de marches des surfaces désorientées selon  $[11\bar{2}]$  (fig. 3.5 b) forment une barrière à la diffusion des adatomes d'or [78], ce qui n'est pas le cas des marches simples de la direction  $[\bar{1}\bar{1}2]$  (fig. 3.5 a). Ce sont donc les premières que nous avons utilisé pour la croissance de l'or. Quelque soit l'angle de désorientation selon  $[11\bar{2}]$ , le motif formé par les terrasses et les paquets de marche a une périodicité de  $70\text{nm}$  en moyenne [88]. Le mécanisme proposé pour la formation des paquets de marches possède 2 étapes. A haute température (supérieure à la transition  $7\times 7 \rightarrow 1\times 1$  à  $830^\circ\text{C}$ ) les marches sont organisées en un réseau régulier de marches doubles. A la température de transition la surface se reconstruit ( $7\times 7$ ). Il est plus favorable énergétiquement de présenter de grandes terrasses ( $7\times 7$ ). Cependant les marches (doubles) ( $1\times 1$ ) possèdent une énergie inférieur aux marches ( $7\times 7$ ). Les marches doubles se mettent alors en paquet, les paquets étant constitués de mini-terrasses reconstruites ( $1\times 1$ ).

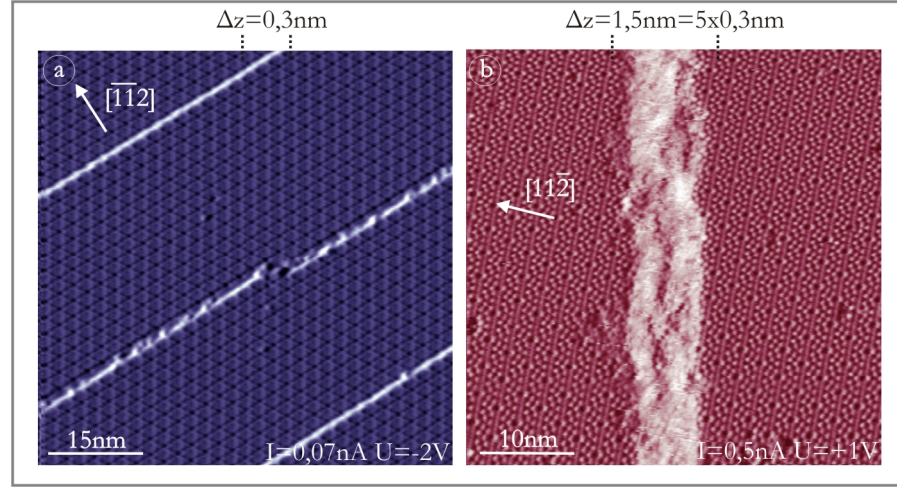


FIG. 3.5 – a)  $Si(111)$  désorienté selon  $[\bar{1}\bar{1}2]$ , présence de marches simples séparées par des terrasses reconstruites ( $7\times 7$ ) - b) paquets de marches sur  $Si(111)$  désorienté selon  $[11\bar{2}]$ .

### 3.1.3. Préparation des surfaces vicinales $Si(111)$ désorientées selon $[11\bar{2}]$

Lors des dépôts d'or, les surfaces vicinales à paquets de marches permettent d'obtenir des îlots alignés le long des bords de marche. Nous avons utilisé des surfaces de  $Si(111)$  désorientées selon la direction  $[11\bar{2}]$ . Comme nous l'avons vu précédemment, il y a mise en paquet des marches sur cette surface.

#### 3.1.3.1. Préparation *ex-situ*

Les expériences présentées dans cette partie ont été menées sur des échantillons tirés d'un wafer de  $Si(111)$  de  $250\mu m$  d'épaisseur, désorienté de  $1,5^\circ \pm 0,05^\circ$  selon la direction  $[11\bar{2}]$ . Le dopage est de type n, au phosphore et la résistivité est de  $0,5-1\Omega.cm$ . Le wafer a été prédécoupé par laser au LAAS de Toulouse, en échantillons de  $12\times 2mm^2$ , dont la longueur est parallèle à la direction  $[11\bar{2}]$  et la largeur parallèle à  $[1\bar{1}0]$  (3.6). Les marches seront ainsi perpendiculaires à la longueur.

Un croix est apposée sur l'échantillon à l'aide d'une pointe diamant de façon à repérer sa direction. Cette direction est importante pour le recuit sous ultra-vide. Du fait de l'électromigration [89] (pp. 52-58), un recuit par courant direct selon le sens descendant des marches peut donner lieu à la formation d'une morphologie hors équilibre (marches simples...) non voulue ici.



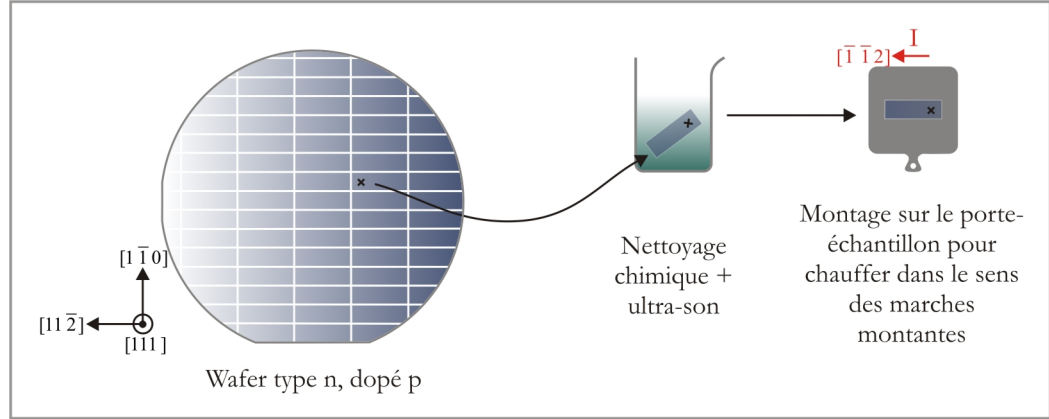


FIG. 3.6 – Préparation du silicium *ex-situ*.

Avant d'être introduits sous ultra-vide, les échantillons sont nettoyés chimiquement dans un bain ultra-son. Une première étape de 15 minutes dans de l'acétone, suivie de 15 minutes dans du trichloréthylène sert à enlever la couche de résine protectrice présente après découpe. Une seconde étape de 15 minutes dans de l'acétone permet de rincer les restes de trichloréthylène et d'enlever d'éventuelles traces de graisses. Enfin une dernière étape de 15 minutes dans de l'éthanol supprime l'acétone et les graisses, de façon à rendre l'échantillon non polluant pour l'ultra-vide. Nous n'effectuons aucune attaque de type HF pour enlever la couche d'oxyde natif présente sur la surface.

L'échantillon est alors monté sur le porte-échantillon pour le courant direct, en utilisant la croix pour repérer son sens, puis introduit sous ultra-vide.

### 3.1.3.2. Préparation *in-situ*

Le porte-échantillon, placé sur la canne de préparation, est chauffé par rayonnement à 300°C pendant 20 minutes, la pression se situe dans les hauts  $10^{-10}$  mbars. Ceci permet essentiellement de pré-chauffer l'échantillon de Si(111) et ainsi de baisser sa résistivité.

L'échantillon peut alors être chauffé par courant direct à 800°C pendant 12 heures, la pression se situant dans les bas  $10^{-10}$  mbars. Ce dégazage provoque l'apparition de "points blancs" sur la surface, probablement dus à la ségrégation de carbone présent dans le volume. Ceux-ci polluent la surface et bloquent le mouvement des marches comme illustré sur la figure 3.7.

L'échantillon est alors chauffé pendant 10 secondes à 1250°C, avec un temps de montée et de descente en température de l'ordre de la seconde, cette étape est répétée



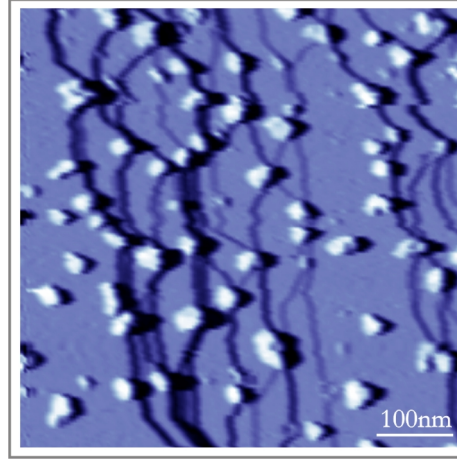


FIG. 3.7 – “Points blancs” sur la surface de Si(111) suite au dégazage, ceux-ci sont attribués à la présence de carbone et créent des points d’ancrages pour les marches.

5 fois. La pression atteint les bas  $10^{-9}$  mbars. Entre chaque montée, l’échantillon est maintenu à  $800^{\circ}\text{C}$  pendant que la pression descend dans les bas  $10^{-10}$  mbars. Ces montées rapides en température permettent de supprimer les “points blancs” et de désorber la couche d’oxyde de silicium native présente sur la surface.

En accord avec [88, 90], après le dernier flash à  $1250^{\circ}\text{C}$ , l’échantillon est recuit 10 minutes à  $950^{\circ}\text{C}$ , pour former un réseau régulier de marches doubles. Il est ensuite ramené à température ambiante en 15 minutes, pour assurer une reconstruction  $(7\times 7)$  exempte de défauts et des paquets de marches rectilignes (fig. 3.8). Après cette préparation les défauts résiduels se présentent sous la forme de marches traversant les terrasses pour relier deux paquets de marches, ils sont dus à une légère désorientation de l’échantillon dans la direction  $[1\bar{1}0]$ .

Cette préparation permet d’obtenir des surfaces de Si(111) texturées naturellement par un réseau de paquets de marches parallèles et équidistant. Ces surface vont servir de gabarits pour la croissance de réseaux unidimensionnels d’îlots lors d’un dépôt d’or.

### 3.1.3.3. Préparation des échantillons le TEM en vue transverse

Pour être observés en TEM, les échantillons doivent être amincis. En fonction du microscope, du matériau à étudier et de la résolution désirée, l’épaisseur doit se situer entre 10nm et 1000nm ([60] pp. 449). L’amincissement est effectué par des techniques d’abrasion mécanique et de bombardement ionique.

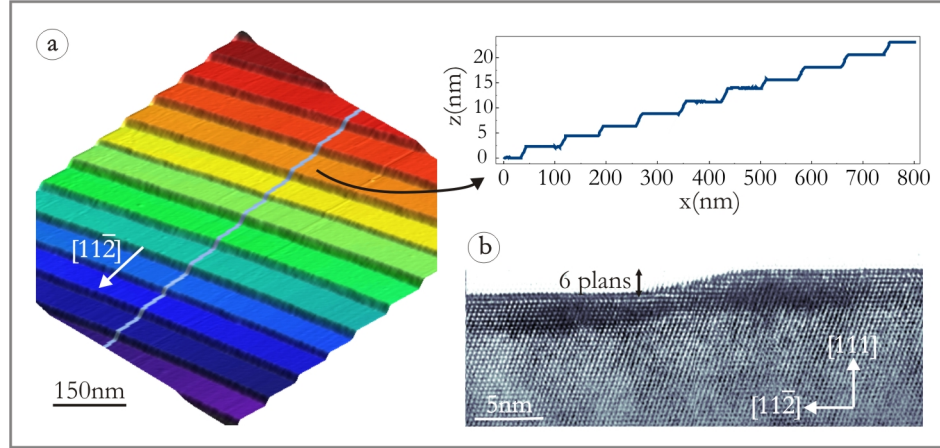


FIG. 3.8 –  $Si(111)$  désorienté selon  $[11\bar{2}]$  : paquets de marches - a) Image STM de  $800 \times 800 \text{ nm}^2$  montrant des paquets de marches rectilignes et parallèles entre eux, le profil montre que les paquets de marches ont une épaisseur comprise entre 4 et 6 plans de Si - b) Image TEM en vue transverse montrant le détail d'un paquet de marches.

L'étude en vue transverse consiste à observer l'échantillon selon un plan perpendiculaire à sa surface (fig. 3.9). Ici l'or est déposé sur la face (111) du Si, les îlots sont alignés sur les paquets de marches parallèles à la direction  $[1\bar{1}0]$ . La zone observable en TEM est généralement très petite (quelques  $\mu\text{m}^2$ ), nous avons donc choisi de réaliser notre étude selon cette direction, de façon à maximiser la probabilité de trouver des îlots.

L'échantillon, dont les dimensions initiales sont  $12 \times 2 \times 0,3 \text{ mm}^3$ , de directions cristallographiques respectives  $[11\bar{2}]$ ,  $[1\bar{1}0]$  et  $[111]$ , est clivé en morceaux de  $3 \times 2 \times 0,3 \text{ mm}^3$  selon  $[1\bar{1}0]$  à l'aide d'une scie diamant. Deux surfaces à étudier sont collées tête-bêche (torr seal) et des cales sont placées de part et d'autre de façon à obtenir un volume de  $3 \times 3 \times 2 \text{ mm}^3$ , communément appelé "sandwich" (fig. 3.9). Ce format d'échantillon est dicté par la géométrie du porte échantillon du microscope.

Le sandwich est ensuite aminci selon la direction à observer, ici  $[1\bar{1}0]$ , à l'aide d'une polisseuse mécanique Gatan. Dans une première étape, nous utilisons des disques abrasifs dont le grain varie de  $15 \mu\text{m}$  à  $1 \mu\text{m}$ , afin d'atteindre une épaisseur d'environ  $50 \mu\text{m}$ . Une seconde étape consiste à utiliser des disques micro-abrasifs de grain allant de  $1 \mu\text{m}$  à  $300 \text{ nm}$  afin de polir la surface, cette étape ne modifie pas l'épaisseur. On notera que l'échantillon est aminci des deux côtés pour pouvoir observer le centre du cristal.

Le sandwich ainsi aminci est alors collé sur un anneau de tantale de  $3 \text{ mm}$  de dia-

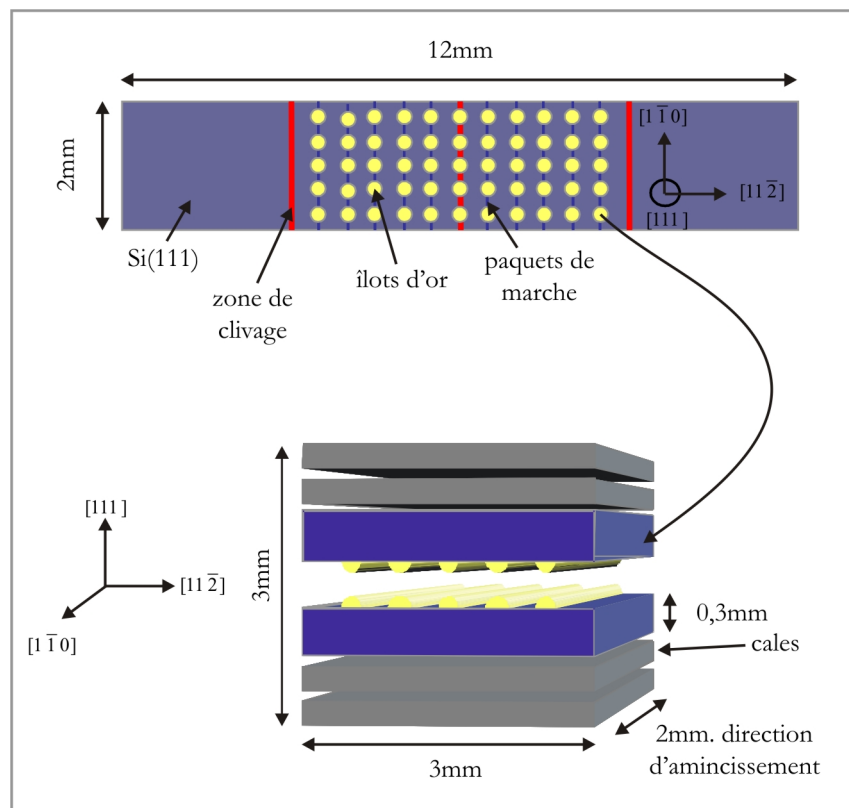


FIG. 3.9 – *préparation des échantillons pour le TEM en vue transverse*

mètre, celui-ci faisant office de porte échantillon pour le TEM. Les bords du sandwich dépassant de l'anneau sont micro-clivés à l'aide d'une pointe diamant, sous une loupe binoculaire.

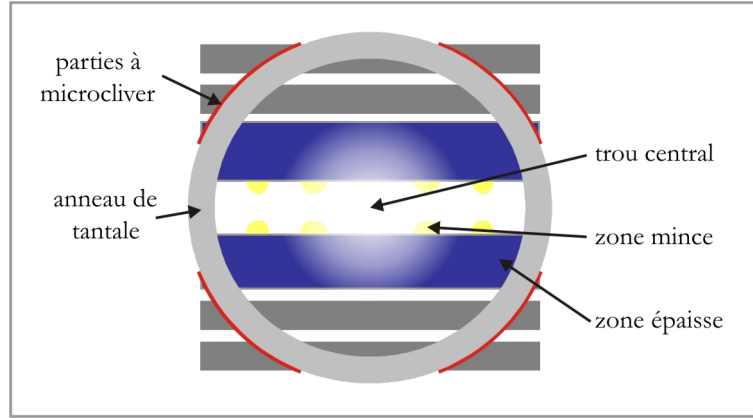


FIG. 3.10 – zone amincie

L'échantillon est réduit à son épaisseur finale par un amincisseur ionique (Gatan Duo-Mill series 600). L'idée est de créer un trou central dans l'échantillon par bombardement ionique, les bords du trou seront suffisamment minces pour être observés en TEM (fig. 3.10). Un double faisceau d'ions  $\text{Ar}^+$  à 5 KeV est focalisé sur le centre de l'échantillon, l'angle des faisceaux est réglé de façon à attaquer l'échantillon des deux côtés, avec l'angle d'incidence le plus faible possible de façon à créer une grande zone observable. Nous avons utilisé des angles de  $4^\circ$  et  $9^\circ$  (pour éviter l'anneau de tantale). La rotation de l'échantillon assure une attaque uniforme.

Notons que ce type de préparation d'échantillons est particulièrement délicate, et se solde souvent par un échec.

## 3.2. Passivation par un dépôt d'or des faces de Si(111) texturées

### 3.2.1. Premiers stades de la croissance Au/Si(111)

Les premiers stades de la croissance (0 à 1,5 MC) de Au sur Si(111) présentent quatre reconstructions de surface distinctes. Ici la monocouche (MC) est définie selon la surface du Si, soit  $7,84 \cdot 10^{14}$  atomes. $\text{cm}^2$ . De 0 à 0,5MC la surface est constituée d'un mélange de (7x7) et de (5x2) (fig. 3.12 a), de 0,5 à 0,76MC on observe un mélange de

(5x2) et de  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ , notée  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  par la suite (fig. 3.12 b). Au delà de 0,76MC seule la  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  est présente, puis après 1MC une 6x6 apparaît. Un diagramme de phase est établi dans [91, 92], une représentation simplifiée en est donnée sur la figure 3.11. Ces reconstructions ont été très étudiées dans la littérature, et les modèles pour la (5x2) et la  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  semblent désormais acquis.

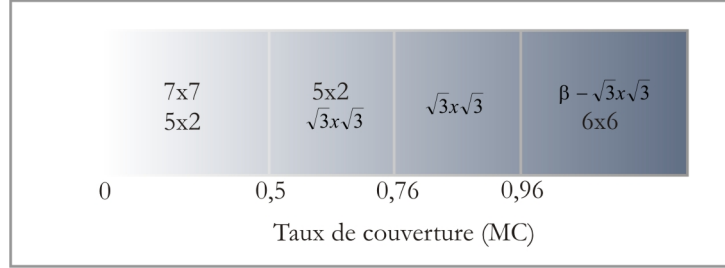


FIG. 3.11 – Reconstructions présentes sur le système Au/Si(111) entre 0 et 1,5 MC.

Sur les images STM la (5x2) apparaît sous la forme de corrugations distantes de  $7,68\text{\AA}$  ( $2 \cdot a_{Si(111)}$ ) organisées en rangées parallèles (fig. 3.12 c), alignées selon les directions de la famille  $\langle 110 \rangle$  du Si et espacées de  $19,2\text{\AA}$  ( $5 \cdot a_{Si(111)}$ ). Le modèle le plus récent proposé dans [93] la décrit comme étant des chaînes d'or dont les atomes sont arrangés en nids d'abeilles, séparées par des chaînes de silicium de même structure.

La  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  est détaillée dans [94]. En STM elle apparaît comme des corrugations séparées de  $6,65\text{\AA}$  ( $\sqrt{3} \cdot a_{Si(111)}$ ), le modèle les décrits comme étant des trimères d'or pouvant adopter plusieurs configurations sur la surface (1x1) de Si(111). Ces différentes configurations sont séparées par des parois de domaines aisément observables en STM (fig. 3.12 d). D'après [95] la densité des parois de domaines augmente avec le taux de couverture, et au-delà de 0,96MC, on peut observer soit une  $\beta - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ , soit une (6x6), selon que l'échantillon a été refroidi rapidement ou lentement depuis une température supérieure à  $300^\circ\text{C}$ . La  $\beta - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  est décrite comme étant une structure métastable constituée de domaines de taille minimale rangés aléatoirement, alors que la (6x6) est stable et est la conséquence d'un arrangement cristallin des parois de domaine.

Notons que la source d'évaporation d'or étant centrée sur le VT-STM, nous ne disposons d'aucun moyen de calibrer les dépôts par des techniques type balance à quartz. Nous avons donc utilisé ces changements de reconstruction pour déterminer le flux de la source. La disparition de la (7x7) et l'apparition de la  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  à 0,5MC, ainsi que la disparition de la (5x2) à 0,76MC sont aisément observables par STM. Lors des expériences, l'échantillon est porté à  $500^\circ\text{C}$  sur la tête du VT-STM. Un cache situé à la

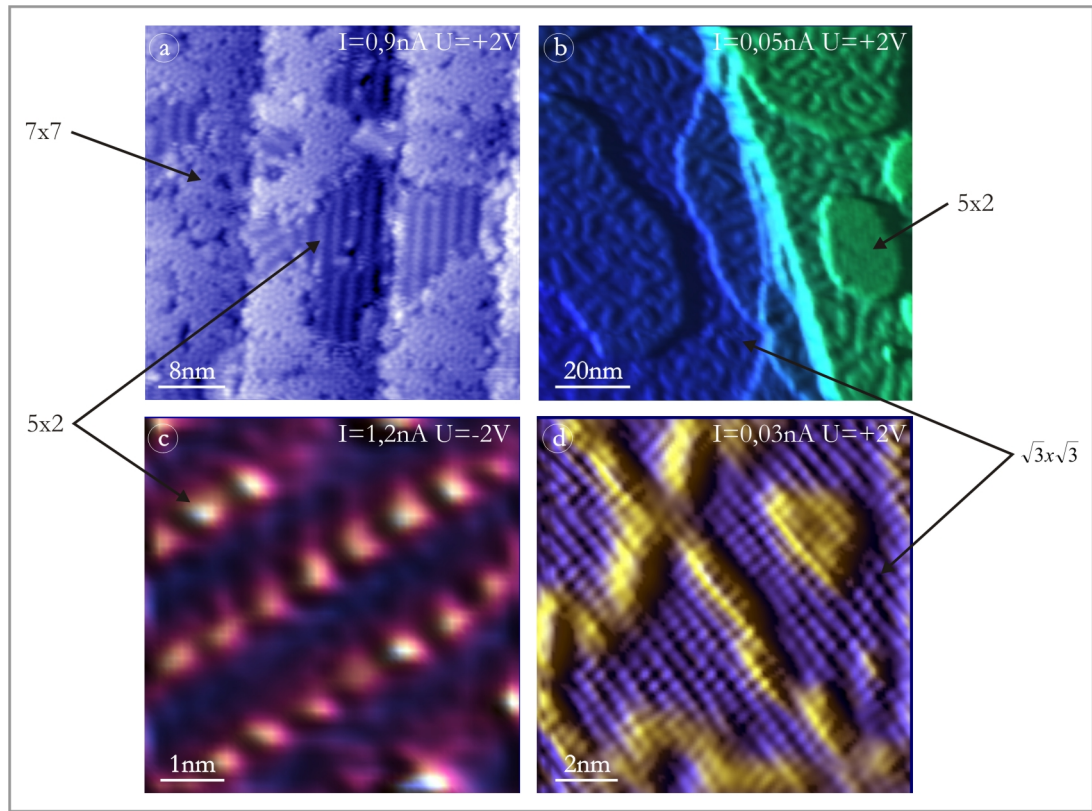


FIG. 3.12 – a) reconstructions ( $7\times 7$ ) et ( $5\times 2$ ), environ  $0,3MC$  - b) reconstructions ( $5\times 2$ ) et ( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ ), environ  $0,7MC$  - c) détails de la ( $5\times 2$ ) - d) détails de la ( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ ).

sortie de l'évaporateur permet de stopper l'évaporation pendant la prise d'image. Les images sont prises sur plusieurs zones de l'échantillon afin de s'assurer de l'uniformité du dépôt. Lors des phases de dépôt, la pointe du STM est rétractée, de façon à ne pas introduire d'erreur sur la quantité déposée par effet d'ombrage (fig. 2.7 b).

### 3.2.2. Îlots bidimensionnels

Avec les reconstructions Au-Si apparaissent sur les terrasses des îlots bidimensionnels présentant aussi la reconstruction ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) (ou plus rarement  $5 \times 2$ ), et de hauteur 0,3nm. Leur hauteur égale à une marche monoatomique de Si(111) (fig. 3.13) indique qu'ils diffèrent de la surface uniquement par un plan de silicium supplémentaire. La température de dépôt et le temps de recuit influent sur la forme et la densité d'îlots, cependant ils couvrent toujours 50% des terrasses.

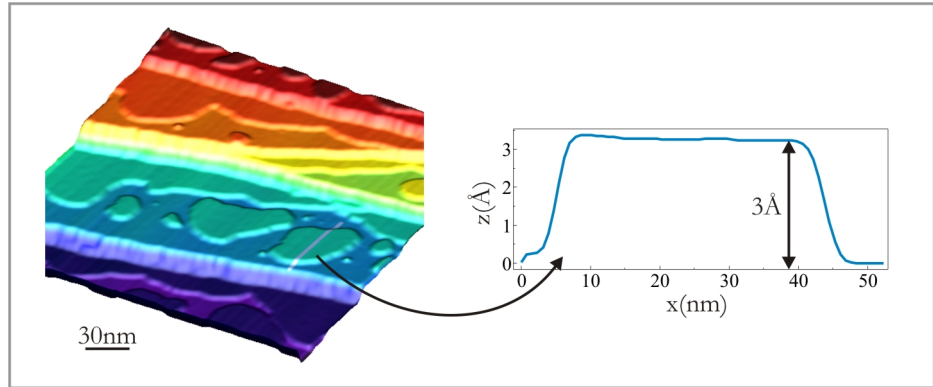


FIG. 3.13 – hauteur d'un îlot bidimensionnel, environ 0,8MC Au/Si(111).

Les reconstructions ( $5 \times 2$ ) et ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) contenant moins d'atomes de silicium que la ( $7 \times 7$ ), leur apparition peut être expliquée par un mécanisme de formation de paires îlots/trous conservant la quantité totale de silicium [96, 97].

### 3.2.3. Îlots tridimensionnels alignés sur les paquets de marches

Pour des dépôts de plus de 1,5MC, et pour des températures supérieures à 250°C, on observe l'apparition d'îlots 3D sur la couche 2D de mouillage, c'est donc un mode croissance type Stranski-Krastanov. Notons que pour des dépôts à des températures allant de 250°C à 340°C, ces îlots peuvent être plats ou hémisphériques [73], tandis que pour des températures au-delà de 340°C les îlots sont tous hémisphériques et alignés



sur les bords de paquets de marches [50, 51, 98]. La différence entre ces deux types d'îlots (plats et hémisphériques, mais toujours tridimensionnels) étant mal comprise, nous n'insisterons pas sur ce sujet.

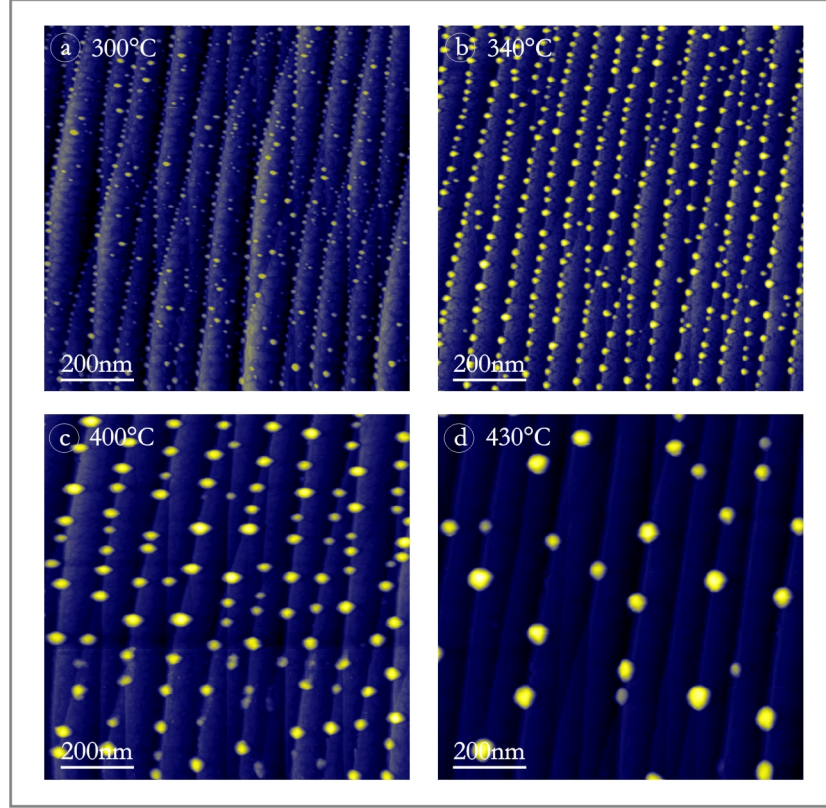


FIG. 3.14 – Images STM de 3,5MC Au/Si(111) à différentes température - a) 300°C - b) 340°C - c) 400°C - d) 430°C.

Une étude en température entre 300°C et 430°C, avec 3,5MC déposées, montre qu'en-deçà de 340°C la distance moyenne entre gouttes selon  $[11\bar{2}]$  est inférieure à la largeur des terrasses, des gouttes ont nucléé sur les terrasses, par conséquent la longueur de diffusion des adatoms est inférieure à 70nm. Au-delà de 340°C tous les îlots tridimensionnels (gouttes) ont nucléés sur les paquets de marches (fig. 3.15). Pour une gamme de température s'étendant de 340°C à 400°C, la distance moyenne entre les gouttes dans la direction perpendiculaire aux marches  $[11\bar{2}]$  est proche de la largeur moyenne des terrasses (soit environ 70nm). La longueur de diffusion des adatoms d'or est alors de l'ordre de grandeur de la largeur des terrasses. Au-delà de 400°C la distance moyenne entre les gouttes, toujours selon  $[11\bar{2}]$ , est supérieure à la distance entre les



terrasses. Les gouttes restent localisées sur les paquets de marche mais il devient peu probable de trouver deux îlots alignés dans la direction perpendiculaire d'une terrasse à l'autre. Dans la direction parallèle aux marches  $[1\bar{1}0]$ , la distance moyenne entre gouttes dépend essentiellement de la température et pas de la largeur des terrasses. La répartition globale des îlots est donc anisotrope au-delà de  $340^\circ\text{C}$ , avec des paquets de marche fortement décorés par les îlots.

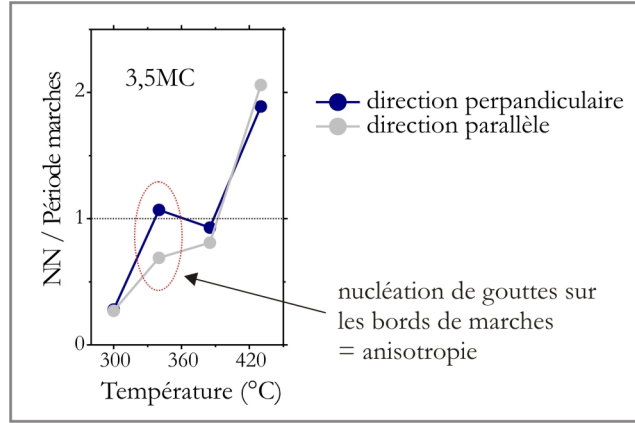


FIG. 3.15 – Distance carrée moyenne entre îlots 3D proches voisins selon la direction  $[11\bar{2}]$  perpendiculaire aux marches, normalisée par la distance entre les paquets de marches, en fonction de la température. La distance entre gouttes présente un plateau entre  $340^\circ\text{C}$  et  $400^\circ\text{C}$ , ce qui est la signature d'une nucléation des îlots sur les paquets de marches.

La température influe aussi sur la taille moyenne des îlots. A nombre d'atome égal, la taille moyenne des îlots doit augmenter quand la densité d'îlots diminue. Ceci est illustré sur la figure 3.16. Le diamètre moyen varie de 7nm à  $300^\circ\text{C}$  jusque 46nm à  $430^\circ\text{C}$ . La dispersion en taille à une température donnée est proportionnelle à la taille moyenne et la distribution peut être représentée par une gaussienne dont la largeur à mi-hauteur dépend de la température.

Une étude selon le taux de couverture, entre 1,8MC et 7,1MC montre que la densité d'îlots sature au-delà de 3,5MC (fig. 3.17). Pour des taux de couverture supérieurs, tous les adatoms d'or s'incorporent donc aux îlots pré-existant et ne forment plus de nouveaux îlots. Le taux de couverture n'influe alors que sur la taille moyenne des gouttes, et par conséquent sur la dispersion en taille (fig. 3.16).

Notons que dans la gamme de température de nos études, aucune modification de la structure des paquets de marches n'a été observée, une mise en paquets des marches

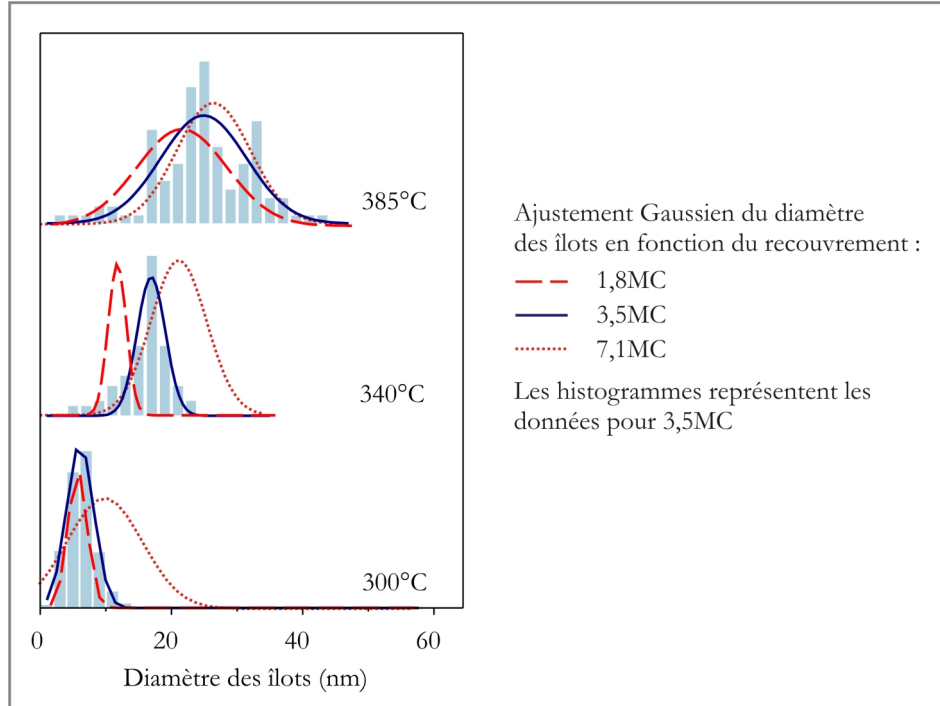


FIG. 3.16 – Dispersion en taille des gouttes en fonction de la température et du taux de couverture. La dispersion est minimale pour  $340^{\circ}\text{C}$  et 3,5MC, avec une largeur à mi-hauteur des pics égale à 15% du diamètre moyen. Les histogrammes représentent uniquement les données pour 3,5MC, les courbes correspondent aux ajustement gaussiens des données pour 1,8 (tirets), 3,5 (traits pleins) et 7,1MC (pointillés).

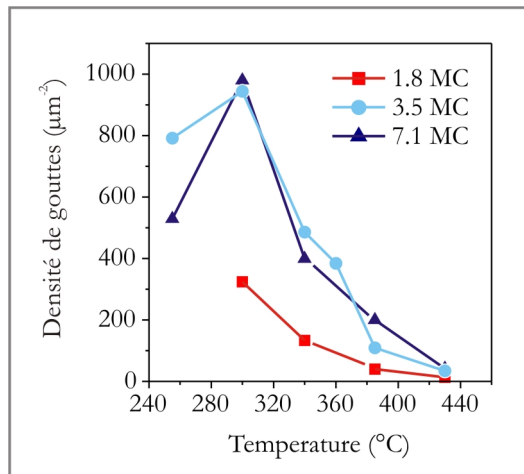


FIG. 3.17 – Densité moyenne d'îlots en fonction de la température et du taux de couverture. Les courbes pour 3,5MC et 7,1MC sont superposées, la densité sature à 3,5MC.

induite par l'or n'étant attendue qu'à partir de 650°C [99, 100]. Au final, pour obtenir des gouttes de taille monodisperse et alignées sur les bords de marche, les meilleures conditions sont 3,5MC à 340°C.

### 3.3. Structure des îlots

Une étude locale par STM et TEM en vue transverse à été menée afin déterminer la structure des îlots. Tous les îlots imagés sont composés de siliciures d'or, avec différents siliciures identifiés sur les différents îlots.

#### 3.3.1. Etude par STM

Une étude locale par STM à température ambiante des gouttes révèle pour celles-ci une forme hémisphérique partiellement facettée, ainsi que la présence d'une structure à l'échelle atomique (fig. 3.18). L'ensemble des gouttes étudiées dans cette partie ont été réalisées par un dépôt de 3,5MC d'Au/Si(111) à 400°C.

Les facettes observées possèdent des orientations variées, tant pour l'angle azimutal (dans le plan de Si(111) ) que pour l'angle polaire (relatif à la normale à Si(111) ). Il n'y a pas de corrélation particulière entre les orientations des facettes des diverses gouttes observées (fig. 3.19). La construction de Wulff impose la présence de faces denses dans la forme d'équilibre d'un cristal, et les cristaux ont tendance à croître les uns sur les autres selon leurs faces denses, ceci minimisant généralement l'énergie d'interface [101]. Par conséquent si les îlots étaient en or pur, on devrait à priori observer des faces denses Au(111) parallèles à Si(111) au sommet des gouttes, ce qui n'est manifestement pas le cas (fig. 3.18 et 3.19). Si les îlots étaient tous constitués du même matériau, ils devraient posséder des facettes identiques, ce qui n'est pas non plus observé. Cette diversité d'orientation des facettes semble donc indiquer des structures atomiques internes variées pour les gouttes.

A la surface des gouttes on peut observer des corrugations formant un réseau dont le paramètre de maille est d'environ 0,6nm. Ce réseau est présent sur les facettes ainsi que sur les parties hémisphériques de toutes les gouttes. La figure 3.18 illustre des motifs présent sur deux gouttes, ici ils ont un paramètre de maille variant de 0,57 à 0,65nm, il n'est pas nécessairement le même selon les directions  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$ , de plus l'angle  $\alpha$  entre les deux direction varie entre 56° et 85°. Les paramètres de ce motif peuvent varier sur une même goutte (fig. 3.20, barres rouges), mais sur une facette donnée les paramètres

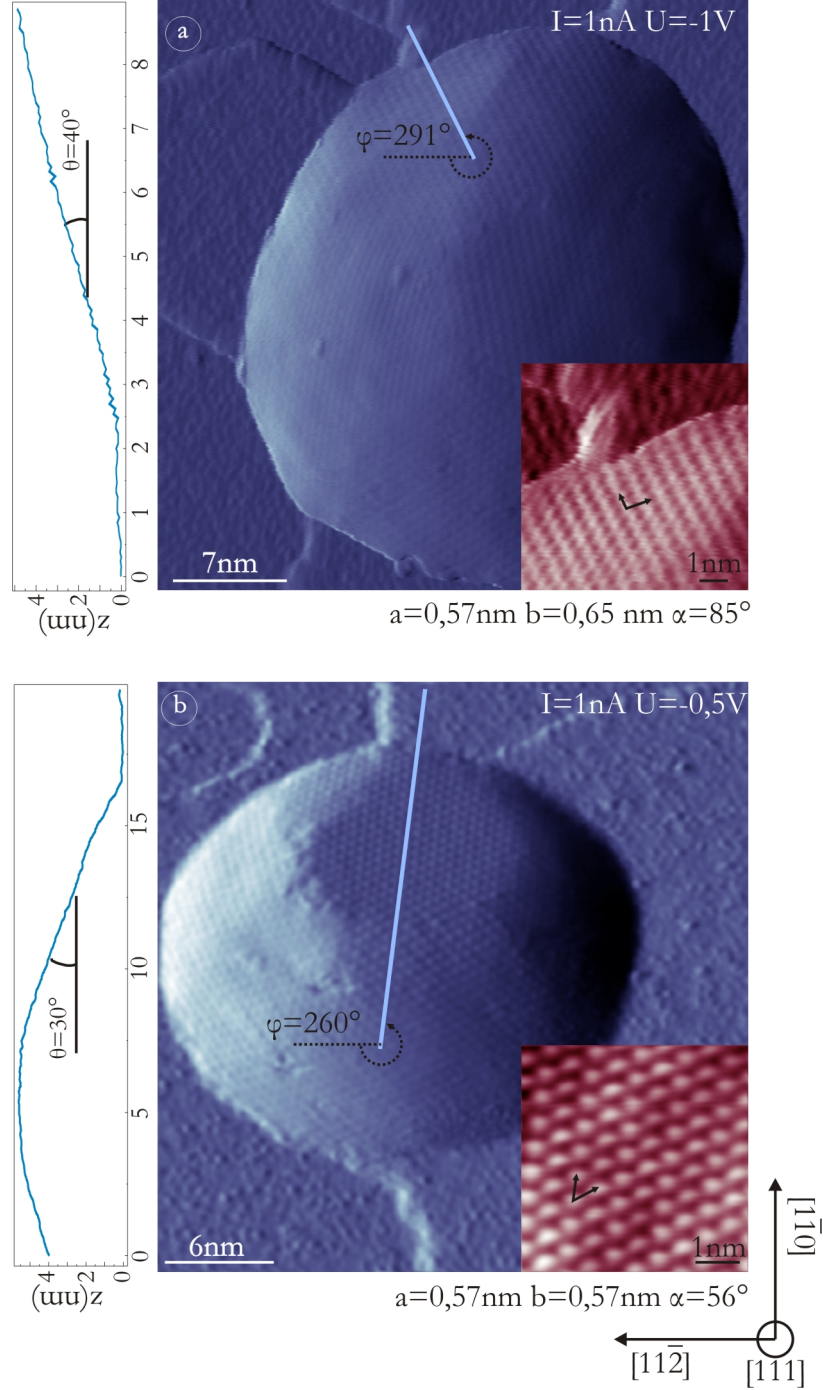


FIG. 3.18 – *Îlots tridimensionnels (3,5MC à 400°C) observés par STM. Les images a et b proviennent du même échantillon. Les îlots possèdent des facettes, orientées aléatoirement selon l'angle azimutal ( $\phi$ ) et polaire ( $\theta$ ), et des parties hémisphérique. Les profils présentés à gauche des images correspondent aux traits bleus tirés sur les facettes, et indiquent  $\theta$ . Des grossissements des facettes considérées sont mis en encart. Un motif à l'échelle atomique, dont la maille élémentaire varie, est présent tant sur les facettes que sur les parties hémisphériques. Les vecteurs  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  sont choisis arbitrairement.*

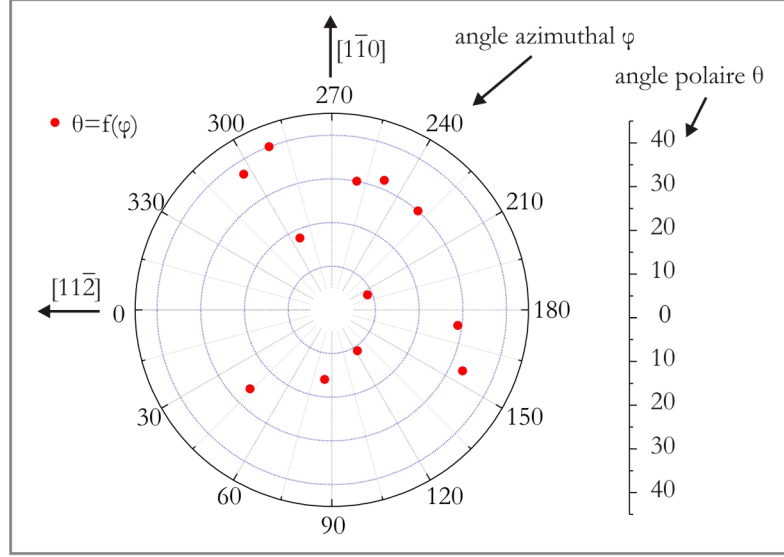


FIG. 3.19 – Angle polaire ( $\theta$ ) en fonction de l'angle azimutal ( $\phi$ ) des facettes de 10 gouttes créées par un dépôt de 3,5MC à 400°C. Il n'y a pas d'orientation préférentielle pour les facettes.

sont constants. Sur l'ensemble des gouttes analysées le motif possède un paramètre de maille variant de 0,55nm à 0,75nm pour un angle  $\alpha$  variant de 50° à 90° (fig. 3.20).

Il faut faire quelques remarques sur la précision de la mesure. Dans le plan parallèle à Si(111), la calibration du STM peut être vérifiée sur la reconstruction (7x7) de Si(111) avant dépôt, l'erreur n'excède pas  $\pm 5\%$ . Dans certains cas la  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  ou (6x6) présente entre les gouttes, généralement peu visible sur l'image, peut donner des taches dans la transformée de Fourier de l'image, on peut alors directement vérifier la calibration sur l'image étudiée. Ceci permet en particulier de vérifier que la dérive thermique et l'inertie des scanners ne provoquent pas une déformation de l'image. L'erreur reste alors de  $\pm 5\%$ . Dans la direction  $z$  (perpendiculaire à la surface), la calibration peut-être vérifiée en mesurant la hauteur des marches et des îlots bidimensionnels (0,31nm) présent sur la surface. Il est important que cette valeur soit correcte car c'est elle qui permet de mesurer l'angle que forme une facette avec la surface. La pointe du STM enregistre l'image en balayant un plan ayant une orientation quelconque par rapport à la surface, l'image obtenue est donc la projection du motif réel dans ce plan. Aussi il est nécessaire de corriger les paramètres de maille, ainsi que l'angle entre ceux-ci,

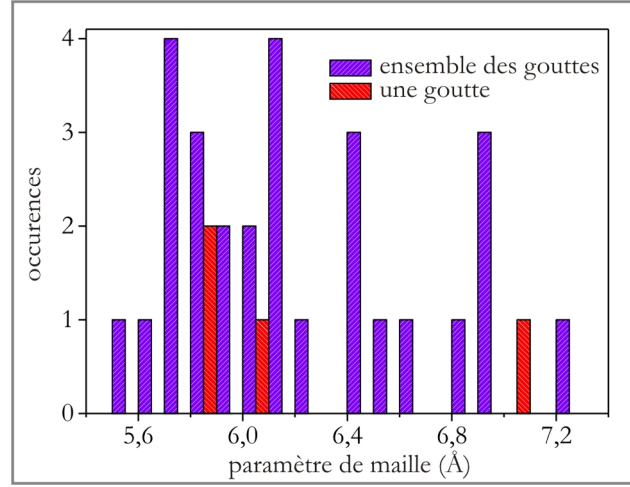


FIG. 3.20 – Mailles mesurées sur 13 gouttes (3,5MC à 400°C), les vecteurs  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  des mailles sont choisis arbitrairement et les paramètres de maille correspondant ne sont pas distingués ici. Les valeurs s'étendent de 0,55 à 0,75nm, les valeurs mesurées en plusieurs endroits d'une même goutte peuvent posséder des valeurs dans toute la gamme (en rouge).

en les projetant sur la surface réelle (c'est-à-dire la face (111) du Si). Notons aussi que sur les parties hémisphériques, l'inclinaison variant continuellement, la mesure est particulièrement délicate. Au final si l'erreur sur la mesure liée au STM est  $\pm 5\%$ , le cumul des erreurs dues aux projections est plutôt de l'ordre de  $\pm 10\%$ .

Le paramètre de maille moyen mesuré est de 0,62nm, avec un écart type de 0,04nm et une erreur de  $\pm 10\%$  on a  $0,62 \pm 0,10$ nm, ce qui inclut toutes les valeurs mesurées. Si toutes les valeurs mesurées étaient en fait la même, cela pourrait indiquer la présence d'une couche bidimensionnelle ("peau") à la surface, indépendante du volume. Cependant le fait qu'une même goutte (fig. 3.20 en rouge) possède des valeurs réparties dans toute la distribution (fig. 3.20 en bleu) indique plutôt que la maille élémentaire dépend de l'orientation locale (facette considérée), le paramètre de maille variant peu d'une facette à l'autre. Dans ce cas une goutte serait constituée du même matériau en surface et en volume. La diversité dans l'orientation des facettes observées laisse aussi à penser que les gouttes sont constituées de plusieurs matériaux de structures atomiques différentes mais proches d'un point de vue cristallographique.

Du fait de l'imprécision des mesures en STM, il est particulièrement délicat d'étudier un matériau inconnu. Si l'étude par STM, ne montrant que la surface, ne permet pas

de comprendre la structure des îlots, une étude par TEM en vue transverse pourrait donner accès à la structure interne des gouttes.

### 3.3.2. Etude par TEM en vue transverse

L'étude par TEM en vue transverse a été réalisée sur des échantillons préparés selon la méthode décrite en 3.1.3.3.. Notons que seul un échantillon parmi 10 a survécu à la préparation et a pu être observé, la statistique sur ce qui suit est donc médiocre. Les gouttes ont été formées par un dépôt de 3,5MC d'Au/Si(111) à 400°C. L'échantillon est observé selon la direction  $[1\bar{1}0]$  du Si et l'image représente la projection des colonnes atomiques dans le plan  $(1\bar{1}0)$ . On observe alors le silicium perpendiculairement à la direction  $[111]$  et on peut voir sur les images l'empilement des plans  $(111)$ . Les images présentées sur les figures 3.21 (a, b, c) et 3.22 (a) sont orientées de sorte que la direction  $[111]$  du Si pointe vers le haut. Le motif ponctuel présent à la base des images provient de l'intersection des plans  $(111)$  (horizontaux) et des plans  $(\bar{1}\bar{1}1)$  du silicium. Ces plans forment un angle de  $70,5^\circ$  et possèdent une même distance interréticulaire de 0,314nm. La connaissance de cette distance permet de calibrer les mesures sur les images.

Des gouttes sont visibles au-dessus la surface de silicium sur les figures 3.21 (a, b et c). Dans cette vue en coupe, elle possèdent toutes des formes différentes, en bon accord avec ce qui a été observé en STM. Des plans sont présents dans les gouttes sur les encarts de la figure 3.21 ainsi que sur la figure 3.22 d. Les distances interréticulaires mesurées varient selon les îlots (îlot a :  $d_a = 0,238 \pm 0,015\text{nm}$ , b :  $d_b = 0,236 \pm 0,005\text{nm}$ , c :  $d_c = 0,248 \pm 0,007\text{nm}$  et d :  $d_d = 0,641 \pm 0,015\text{nm}$ ). Ces distances ont été mesurées sur les transformées de Fourier des images, les erreurs correspondant à la largeur des taches dans la transformée de Fourier. Avec cette erreur, les distance mesurées sur les îlots a et b peuvent être confondues, cependant les îlots c et d possèdent des distances clairement différentes. Les plans sont orientés différemment par rapport à Si(111) selon l'îlot observé,  $0^\circ$  pour l'îlot a,  $44^\circ$  pour b,  $76^\circ$  en c,  $0^\circ$  et  $60^\circ$  en d.

La connaissance de ces distances interréticulaires permet de les comparer avec les distances des deux matériaux présent dans le problème, le silicium et l'or. Ces distances sont présentées en annexe A, en fonction des plans considérés (pour h, k et l variant entre -3 et 3). On remarque que  $d_a$  et  $d_b$  sont compatibles avec la distance entre les plans  $(111)$  de l'or ( $d_{Au(111)} = 0,235\text{nm}$ ), ces deux îlots peuvent par conséquent être constitués d'or pur, bien que le fait qu'ils possèdent une orientation différente soit surprenante, et l'îlot (c) possède la interréticulaire des plans  $(120)$  de Si. La distances  $d_d$  ne correspond



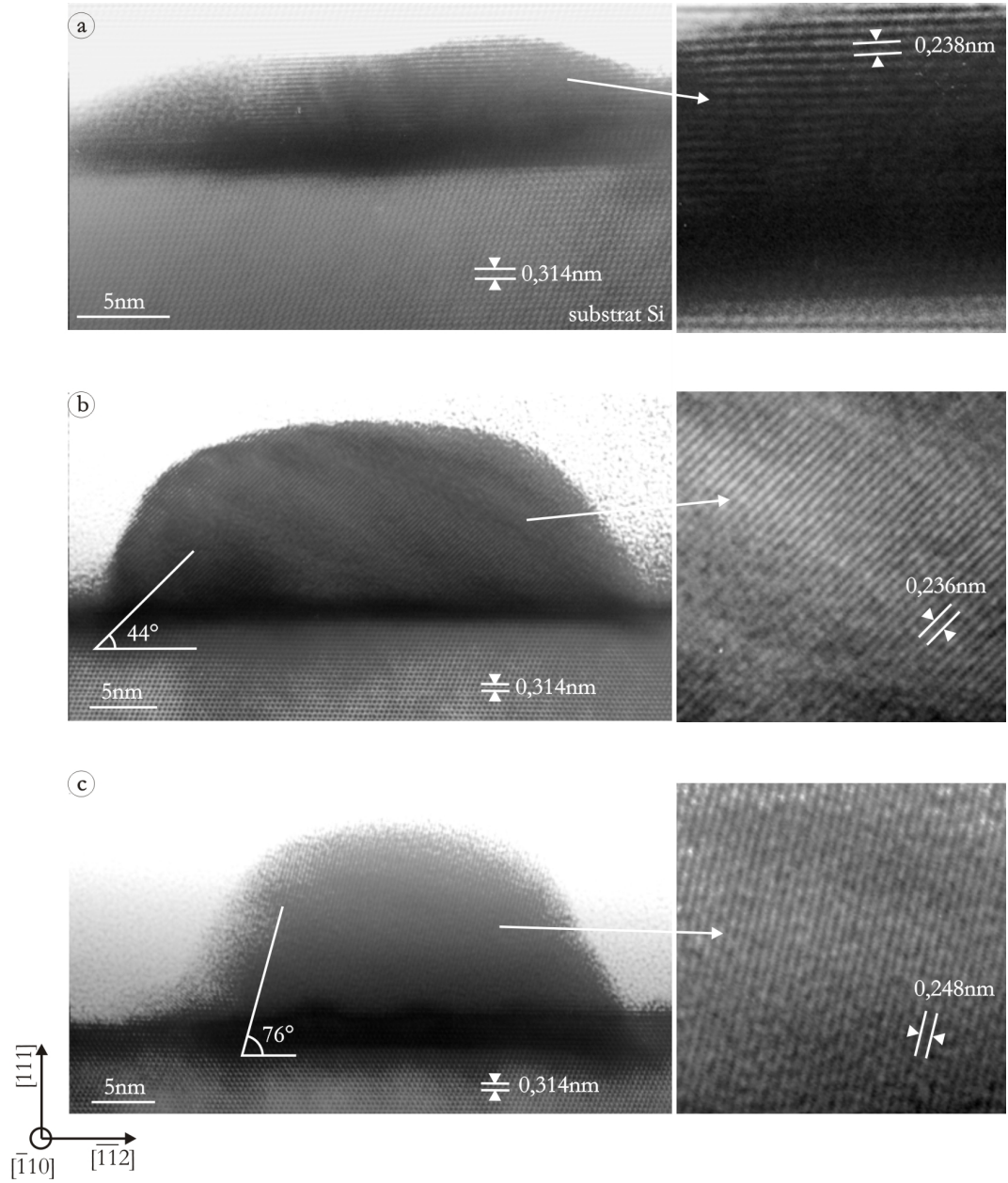


FIG. 3.21 – 3 îlots observés par TEM en vue transverse, selon la direction  $[1\bar{1}0]$  de Si. Des grossissements des îlots sont présentés en encart, des plan atomiques sont visibles - a)  $d_{hkl} = 0.236\text{nm}$  parallèle à  $\text{Si}(111)$  - b)  $d_{hkl} = 0.236\text{nm}$  à  $44^\circ$  de  $\text{Si}(111)$  - c)  $d_{hkl} = 0.248\text{nm}$  à  $76^\circ$  de  $\text{Si}(111)$ .



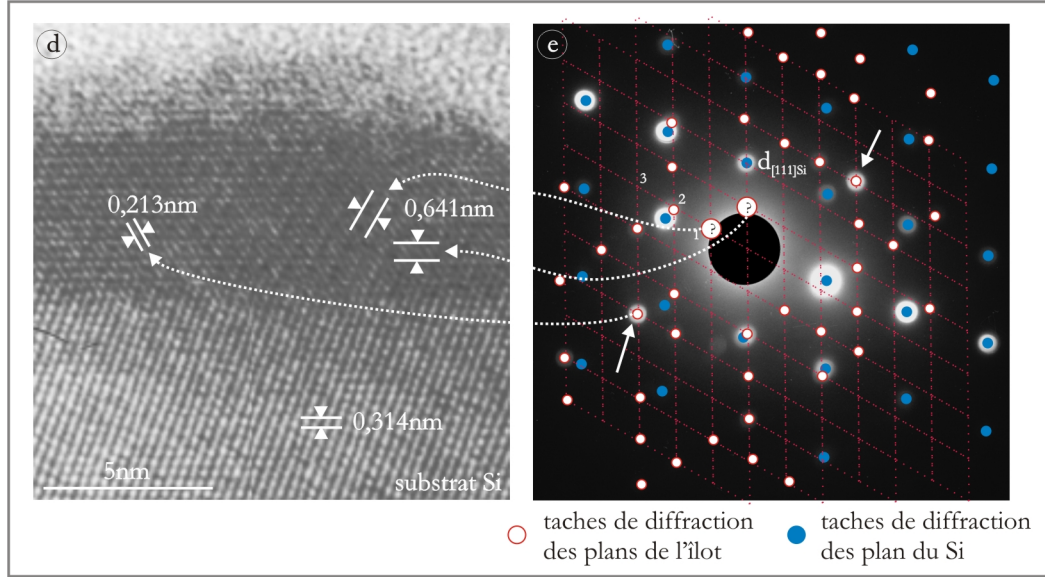


FIG. 3.22 – (suite de la fig. 3.21) Image TEM en vue transverse d'un îlot, selon  $[1\bar{1}0]_{\text{Si}}$  et le cliché de microdiffraction associé - voir texte en 3.3.4.1. pour les détails.

à aucune distance interréticulaire de Au et de Si avec leurs marges d'erreur respectives, quelques soient les plans considérés. Par conséquent seul un siliciure d'or doit pouvoir expliquer les distances interréticulaires mesurées en TEM.

On peut de plus remarquer sur les images TEM qu'il n'y a pas de modification de la structure des plans au niveau de l'interface entre l'îlot et le vide, ce qui indique que la structure observée par STM est la continuité de celle du volume et que l'îlot n'a pas une structure type coeur-coquille. Notons cependant que les îlots sont préparés et observés par STM sous UHV, et qu'ils sont exposés plusieurs heures à l'atmosphère pour la préparation TEM. Cette dernière étape pourrait avoir un effet sur une éventuelle structure particulière en surface, mais nous n'avons aucune information sur le sujet.

### 3.3.3. Les siliciures d'or

Le diagramme de phase Au/Si présente un eutectique profond à 363°C (fig. 3.23), avec une composition de 18,7% Si et 81,3% Au. Ce diagramme ne possède aucun composé stable AuSi, les siliciures d'or sont par conséquent des structures métastables. Cependant, les mesures effectuées sur les images TEM et STM ne sont pas compatibles avec le silicium et l'or pur, et nous nous sommes orientés vers les siliciures d'or afin de déterminer s'ils pouvaient correspondre aux observations.

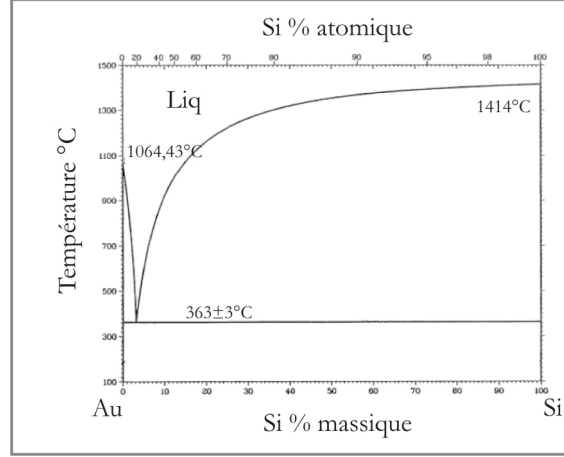


FIG. 3.23 – Diagramme de phase Au/Si.

Nous avons répertorié les divers siliciures d'or présents dans la littérature (tab. 3.1). La liste est à priori exhaustive et ils sont au nombre de 9. Notons que le seul rapport sur le sujet présent dans la littérature est [8]. Les informations disponibles sont restreintes, en général la composition, le type de maille, les paramètres de maille, et parfois le groupe d'espace sont connus. Dans certains cas la composition n'est pas disponible, et dans tous les cas nous ne possédons aucune information sur l'arrangement des atomes dans la maille. Un modèle a cependant été proposé pour  $\text{Au}_3\text{Si}$  dans [102, 103, 104] où la cellule élémentaire orthorhombique est décomposée en huit sous-cellules cubique équivalentes de composition  $\text{Au}_3\text{Si}$ , les auteurs suggérant que la structure réelle s'obtient par de légères déformations de la structure proposée. Dans le cas d' $\text{Au}_7\text{Si}$ , la connaissance de la stoechiométrie ainsi que du groupe d'espace donne une solution unique pour la structure avec un atome de Si en  $(0,0,0)$ , un atome d'or en  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  et un atome d'or en  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ . Pour les autres siliciures il n'a pas été possible de proposer un modèle, cependant la connaissance de la maille élémentaire suffit pour déterminer l'ensemble des distances interréticulaires de tous les siliciures d'or. De plus nous pourrions supposer que le motif créé par les noeuds de la maille élémentaire possède la symétrie de la structure réelle, donnant ainsi accès à la symétrie des diverses facettes des siliciures d'or.

Les paramètres de mailles présentés de le tableau 3.1 montre des corrélations entre eux. En effet dans [116, 117] les auteurs remarquent que des distances typiques d'environ 0,39nm, 0,55nm, 0,67nm, 0,75nm, 0,95nm, 1,16nm et 1,95nm peuvent être communes à plusieurs siliciures et se déduisent les unes des autres dans des rapports de  $1 : \sqrt{2} : \sqrt{3} : \sqrt{4} : \sqrt{6} : \sqrt{8} : \sqrt{24}$  respectivement. Green et al. [116] envisagent la possibilité

Composition	Type de maille	Paramètre de maille (nm)	Groupe d'espace	Références
$\text{Au}_{0,77}\text{Si}_{0,23}$	Cubique	$a=0,960$	$\bar{I}43m$ (217)	[105]
$\text{Au}_5\text{Si}_2$	Hexagonale	$a=0,938$ $c=1,546$	P	[106]
$\text{Au}_5\text{Si}$	Cubique	$a=0,675$	$P4_132$ (213)	[107, 108]
$\text{Au}_2\text{Si}$	Cubique	$a=1,950$	F	[109, 110]
$\text{Au}_7\text{Si}$	Cubique	$a=0,784$	$Fm3m$ (225)	[111]
$\text{Au}_3\text{Si}$	Ortho.	$a=0,782$ $b=0,555$ $c=1,116$	P	[112, 103]
$\text{Au}_4\text{Si}$	Cubique	$a=0,555$	$Im3m$ (229)	[113]
$\text{Au}_{x1}\text{Si}_{y1}$	Hexagonale	$a=0,736$ $c=0,912$		[114]
$\text{Au}_{x2}\text{Si}_{y2}$	Ortho.	$a=0,971$ $b=0,768$ $c=0,703$	$Pnma$ (62) ou $Pn2_1a$ (33)	[115]

TAB. 3.1 – Cristallographie des siliciures d'or

que tous les siliciures observés possèdent une structure et une stoechiométrie identique, les diverses mailles mesurées provenant uniquement du choix subjectif de la maille élémentaire. Dhere et al. [117] observent que toutes les distances se déduisent de la valeur de 0,39nm, qui est à 4% en compression le paramètre de maille de l'or ( $a=0,41\text{nm}$ ). La structure des siliciures d'or semble donc basée sur la structure de l'or pur, avec de légères déformation dues à la présence d'atomes de silicium.

Ces corrélations se retrouvent dans l'ensemble des distances interréticulaires présentées dans l'annexe A, rendant délicate l'interprétation des images TEM lorsqu'un seul plan est imagé. On pourrait penser que la connaissance de la structure atomique des siliciures d'or aiderait à l'interprétation des images STM, cependant la connaissance de cette structure dans le cas de deux siliciures montre qu'ils peuvent posséder des facettes semblables à l'échelle atomique. Les figures 3.24 (a et b) illustrent respectivement les faces (222) de  $\text{Au}_7\text{Si}$  et (220) de  $\text{Au}_3\text{Si}$ , les structures sont semblables, voire identiques puisque de le cas d' $\text{Au}_3\text{Si}$  les auteurs indiquent que la structure réelle doit s'obtenir par de légères déformations du modèle. Des différences apparaissent cependant dans les plans inférieurs ce qui pourrait influencer sur le motif observé par STM.

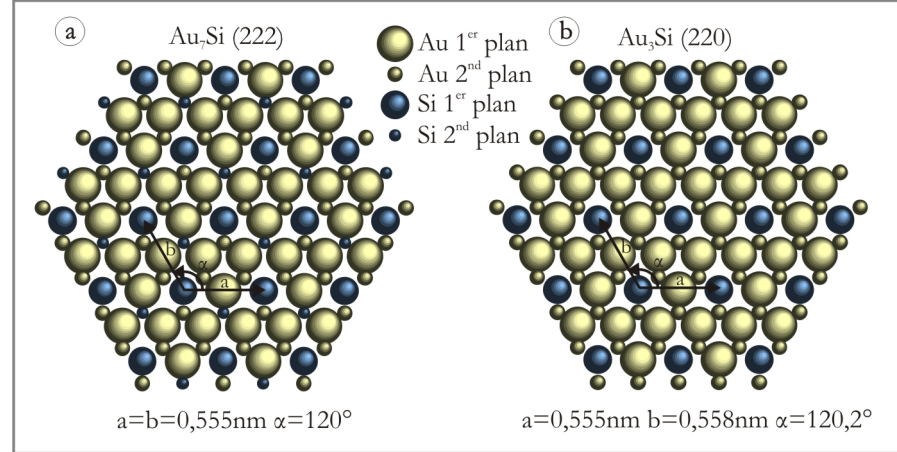


FIG. 3.24 – a) face (222) de  $\text{Au}_7\text{Si}$  - b) face (220) de  $\text{Au}_3\text{Si}$ . Les deux faces sont semblables, la différence entre les paramètres de maille est attribuable aux imperfections du modèle. Les plans sous-jacents diffèrent puisqu'ils sont en or pur dans  $\text{Au}_7\text{Si}$  et identiques au premier plan dans  $\text{Au}_3\text{Si}$ .

### 3.3.4. Retour sur la structure des îlots

Nous venons de le voir, neuf siliciures d'or ont été identifiés dans la littérature, et nous ne connaissons la structure atomique complète que pour deux d'entre eux. L'interprétation des images STM à partir de ces données reste par conséquent délicate, cependant celles-ci sont suffisantes pour fournir l'ensemble des plans et des distances interréticulaires présents dans les siliciures. Elles permettent donc, à priori, d'interpréter les images TEM.

Une table des distances interréticulaires des siliciures, pour (h,k,l) variant entre -3 et +3, est présentée en annexe A. On suppose ici que les plans d'ordres supérieurs sont peu denses et ne sont pas visibles en TEM. Les distances interréticulaires mesurées sur les images TEM sont surlignées dans le tableau,  $d_a$  et  $d_b$  sont en violet,  $d_c$  est en bleu et  $d_d$  en vert. Chaque distance mesurée est compatible avec plusieurs siliciures, dans la marge d'erreur considérée. Ainsi les îlots a et b peuvent être  $\text{Au}_3\text{Si}$ ,  $\text{Au}_{x1}\text{Si}_{y1}$ ,  $\text{Au}_7\text{Si}$ ,  $\text{Au}_5\text{Si}$ ,  $\text{Au}_5\text{Si}_2$ ,  $\text{Au}_{x2}\text{Si}_{y2}$ , ou Au pur, l'îlot c peut être  $\text{Au}_3\text{Si}$ ,  $\text{Au}_7\text{Si}$ ,  $\text{Au}_4\text{Si}$ , ou  $\text{Au}_{x2}\text{Si}_{y2}$ , et l'îlot d peut être  $\text{Au}_3\text{Si}$  ou  $\text{Au}_{x1}\text{Si}_{y1}$ . Au final seul  $\text{Au}_3\text{Si}$  possède toutes les distances mesurées, cependant, compte tenu de la faible statistique, il est impossible d'affirmer que tous les îlots présent sur la surface sont en  $\text{Au}_3\text{Si}$ . De plus une analyse détaillée de l'îlot d, ci-dessous, montre qu'il ne peut être en  $\text{Au}_3\text{Si}$ .

La connaissance d'un seul plan sur l'image TEM, dans le cas des îlots de la figure 3.21, ne permet pas d'identifier la structure de la goutte sans ambiguïté. Dans le cas de la figure 3.22 d, la connaissance de deux plans et de l'angle entre eux permet de l'identifier comme étant  $\text{Au}_{x1}\text{Si}_{y1}$ .

#### 3.3.4.1. Analyse détaillée d'un îlot observé en TEM.

Les figures 3.22 d et e présentent une image TEM d'un îlot et le cliché de micro-diffraction correspondant. Sur l'image des points clairs sont visibles, ils correspondent à l'intersection de deux plans, de distance interréticulaire 0,641nm et formant un angle de  $60^\circ$ , un des plans est parallèle à Si(111). Entre deux points clairs apparaissent des points plus sombres provenant de familles de plans parallèles aux premiers mais de distance interréticulaire 0,213nm ( $\approx \frac{1}{3} \times 0,641$ ).

Sur le cliché de microdiffraction, les taches provenant du Si sont repérées par des disques bleus, elles permettent de calibrer la mesure, les autres taches (attribuées à l'îlot) sont marquées par un cercle rouge. Les taches liées à la goutte peuvent être

placées sur un réseau hexagonal de paramètre  $a^*=b^*=1,56\text{nm}^{-1}=1/0,641\text{nm}^{-1}$ . Les taches du premier ordre (notées 1 sur 3.22 e) ne sont pas visibles car noyées dans le faisceau direct central, elles sont responsables du réseau de points clairs sur l'image correspondante. Les plans de  $0,213\text{nm}$  mesurés sur l'image correspondent aux taches du troisième ordre (notées 3 sur le cliché). On peut remarquer que certaines taches de cette famille sont plus brillantes (indiquées par une flèche sur 3.22 e), elles correspondent aux plans espacés de  $0,213\text{nm}$  sur l'image.

L'intérêt du cliché de microdiffraction, en dehors du fait qu'il permet de vérifier la mesure réalisée sur l'image, est de montrer que les distances interréticulaires pertinentes sont celles de  $0,641\text{nm}$ , cachées dans le cliché de diffraction par la tâche centrale. En effet la plupart des siliciures possèdent des distances interréticulaires de  $0,213\pm 0,005\text{nm}$ , alors que seuls  $\text{Au}_3\text{Si}$  et  $\text{Au}_{x1}\text{Si}_{y1}$  possèdent des distances interréticulaires de  $0,641\pm 0,015\text{nm}$ .

La connaissance de l'angle entre les deux familles de plans permet de déterminer sans ambiguïté la présence de  $\text{Au}_{x1}\text{Si}_{y1}$ , car seuls ses plans (100) et (010) forment un angle de  $60^\circ$ . Le siliciure est orienté sur Si(111) de la façon suivante :  $(001)_{\text{Au}_{x1}\text{Si}_{y1}} // (111)_{\text{Si}}$  et  $[100]_{\text{Au}_{x1}\text{Si}_{y1}} // [11\bar{2}]_{\text{Si}}$ . Aucune autre information que la maille de ce siliciure n'est disponible, la connaissance de sa structure aurait permis de vérifier l'origine des plans dominant dans l'image et le cliché de microdiffraction.

#### 3.3.4.2. Analyse détaillée d'un îlots observé en STM.

La connaissance des symétries et des distances interréticulaires des siliciures d'or a permis d'identifier complètement un îlot observé par STM. Celui-ci a été obtenu par un dépôt de  $1,5\text{MC}$  à  $400^\circ\text{C}$ , et n'est pas représentatif des îlots obtenus par un dépôt de  $3,5\text{MC}$ . Son intérêt est d'être totalement facetté (fig. 3.25 a) et possède une forme pyramidale tronquée par une face hexagonale parallèle à Si(111) au sommet, ainsi que six facettes inclinées de  $34,6^\circ$  par rapport à Si(111) (fig. 3.25 b). Les six facettes sont orientées selon les direction  $\langle 11\bar{2} \rangle$  de Si(111), elles possèdent toutes la même structure à l'échelle atomique, de maille est de  $0,57\times 0,57\text{nm}^2$ , semblable à celles mesurées précédemment. Il est plus pratique de considérer la maille représentée sur la figure 3.25 (c), de paramètres  $a=0,79\text{nm}$ ,  $b=0,83\text{nm}$  et  $\alpha=90^\circ$ , avec  $\vec{a}$  parallèle aux bords de la face hexagonale au sommet, donc parallèle à  $\text{Si}[1\bar{1}0]$  et  $\vec{b}$  parallèle à  $\text{Si}[11\bar{2}]$ . Aucun motif n'a été observé sur la face au sommet.

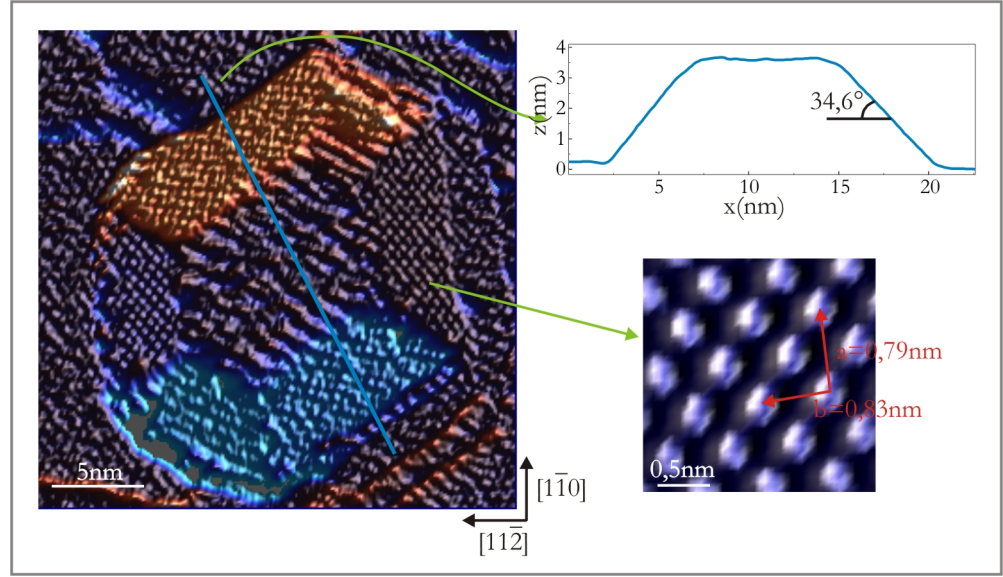


FIG. 3.25 – a) Îlot observé après un dépôt de 1,5MC Au/Si(111). Il possède une forme pyramidale tronquée au sommet, et six facettes identiques inclinées de  $34,6^\circ$  (b) par rapport à Si(111) et orientées selon les directions  $[11\bar{2}]$  de Si - c) grossissement d'une face.

A partir de ces données, en supposant que les corrugations observées sur les facettes inclinées sont les terminaisons des plans internes à la goutte, on peut estimer la distance interréticulaire des plans parallèles à la face au sommet, comme illustré sur la figure 3.26 (a). On obtient  $d_{(hkl)} = 0,47 \pm 0,05 \text{ nm}$ , et la plupart des siliciures possèdent cette distance interréticulaire, cependant cela permet de sélectionner les plans à étudier en détail. Si leur structure n'est pas connue, le motif créé par la maille élémentaire doit refléter la symétrie hexagonale de la facette au sommet de l'îlot. Dans ce cas seuls des plans de  $\text{Au}_3\text{Si}$  (110),  $\text{Au}_{x1}\text{Si}_{y1}$  (002),  $\text{Au}_7\text{Si}$  (111) et  $\text{Au}_5\text{Si}_2$  (003), surlignés en rouge dans l'annexe A sont compatibles avec les observations.

Pour aller plus loin, on peut faire l'hypothèse que la maille mesurée sur les facettes inclinées est dans la continuité de celle que devrait posséder la facette au sommet. Dans ce cas cette dernière devrait posséder un motif hexagonal dont la maille est  $0,79 \times 0,79 \text{ nm}^2$  (c'est-à-dire le paramètre  $\vec{a}$  des faces inclinées). Dans le cas des faces (110) de  $\text{Au}_3\text{Si}$  et (111) de  $\text{Au}_7\text{Si}$  la structure est connue et aucun motif ne possède la maille recherchée. Dans le cas des faces (003) de  $\text{Au}_5\text{Si}_2$ , le motif présenté par la maille élémentaire a un paramètre de  $0,94 \times 0,94 \text{ nm}^2$ . Il est impossible de créer une sous



maille de l'ordre de  $0,79 \times 0,79 \text{ nm}^2$  dans des rapports simples ( $1/\sqrt{3}$ , typique des faces hexagonales) de la maille principale. Dans le cas de la face (002) de  $\text{Au}_{x1}\text{Si}_{y1}$ , le motif hexagonal de la maille élémentaire a pour paramètre  $0,74 \times 0,74 \text{ nm}^2$ , en bon accord avec la maille de  $0,79 \times 0,79 \text{ nm}^2$  proposée.

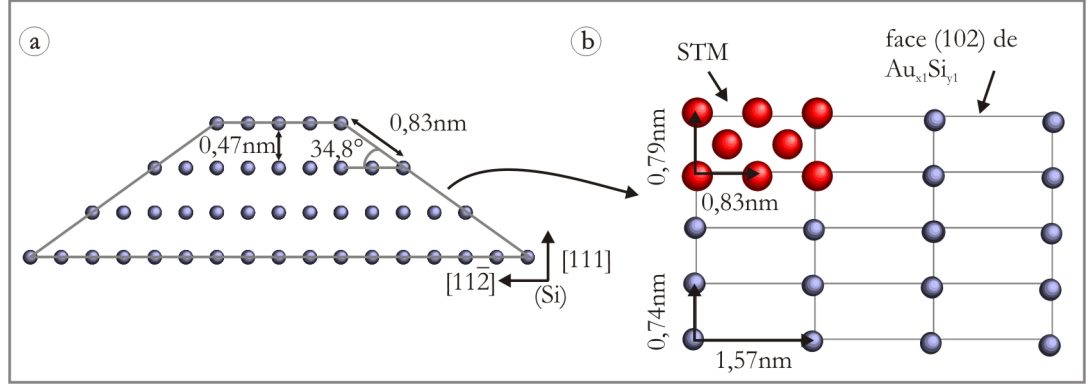


FIG. 3.26 – a) Représentation schématique de la disposition supposée des plans dans l'îlot présenté sur la figure 3.25 - b) motif créé par les noeuds de la maille élémentaire de la face (102) de  $\text{Au}_{x1}\text{Si}_{y1}$ , le motif observé en STM est superposé.

Les facettes inclinées de l'image STM présentent toutes la même structure et la même inclinaison par rapport à Si(111), elles sont donc de la même famille de plans. Dans  $\text{Au}_{x1}\text{Si}_{y1}$  la famille  $10\bar{1}2$  possède six plans équivalents par rotation autour de l'axe  $\vec{c}$ , inclinés de  $35,6^\circ$  par rapport à la face (0001), en bon accord avec les  $34,8^\circ$  mesurés par STM. La figure 3.26 (b) représente une de ces faces, les boules placées aux noeuds du réseau ne sont pas nécessairement des atomes et elles forment une maille de  $0,74 \times 1,57 \text{ nm}^2$ . Selon la direction  $\vec{a}$ , la mesure de  $0,79 \pm 0,08 \text{ nm}$  est en bon accord avec les  $0,74 \text{ nm}$  du modèle, selon la direction  $\vec{b}$ , le double de la distance mesurée ( $1,66 \pm 0,17 \text{ nm}$ ) correspond aux  $1,57 \text{ nm}$  du modèle. L'angle mesuré de  $90^\circ$  entre  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  est égal à celui du modèle.

$\text{Au}_{x1}\text{Si}_{y1}$  est par conséquent le meilleur candidat pour la structure de la goutte observée sur la figure 3.25. Ici le siliciure est orienté de la façon suivante sur la surface de Si(111) :  $(001)_{\text{Au}_{x1}\text{Si}_{y1}} // (111)_{\text{Si}}$  et  $[100]_{\text{Au}_{x1}\text{Si}_{y1}} // [11\bar{2}]_{\text{Si}}$ . Ce résultat est surprenant puisqu'il indiquerait que les deux îlots observés en TEM et en STM possèdent la même structure mais sont orientés différemment sur la surface de Si(111). Cependant le manque d'information sur la structure atomique des siliciures d'or ne permet pas d'être affirmatif.



### 3.3.5. Stabilité des nanostructures métastables

Le diagramme de phase Au-Si a un point eutectique (mélange liquide) à 363°C, et montre que ce système binaire ne possède aucun composé stable. Il est cependant clair que les composés recensés dans la littérature sont des siliciures d'or, ces structures sont décrites comme étant métastables. Dans [114], les auteurs signalent un changement de couleur de leurs composés en quelques jours ce qui prouve la métastabilité des structures. Dans nos études les siliciures d'or sont manifestement stables, de quelques jours pour les îlots observés en STM à plusieurs semaines pour les îlots observés en TEM. Cette observation est cohérente avec l'étude présentée dans [118], où une base en Au<sub>7</sub>Si est stabilisée à l'interface entre un îlot en or pur et une surface de silicium.

La stabilisation des structures métastables par les interfaces est étudiée dans [119, 120]. Brièvement, il s'agit ici de considérer les diverses énergies présentes dans le problème, c'est-à-dire les énergies de surface et d'interface, et les énergies de volume des matériaux purs et des matériaux composés métastables. Si l'énergie de volume des composés est toujours supérieure à l'énergie de volume des matériaux purs, donnant lieu à des composés instables, les énergies de surface des composés et d'interface entre les composés et les matériaux purs peuvent être inférieures à celles des matériaux purs. Dans les nanostructures, le nombre d'atomes aux interfaces n'est plus négligeable par rapport au nombre d'atomes en volume, et les interfaces peuvent conférer une stabilité à des nano-objets instables en volume.

Dans le cadre de notre étude, avec des îlots de quelques dizaines de nanomètres en largeur et de quelques nanomètres en hauteur, l'interface siliciure/vide et siliciure/silicium semble stabiliser un siliciure d'or en volume. Pour des tailles supérieures (quelques centaines de nanomètres), étudiées dans [118], il est plus favorable de créer des îlots composés d'or en volume, reposant sur une base en siliciure d'or, cette base étant stabilisée par des énergies d'interfaces Au<sub>7</sub>Si/Au et Au<sub>7</sub>Si/Si plus favorables qu'une interface Au/Si.

### 3.3.6. Simulation de la structure électronique des siliciures d'or

Le fait que l'or possède une densité d'états au niveau de Fermi plus élevée que le silicium donne à penser que les corrugations atomiques observées sur les îlots proviennent d'atomes d'or pour les parties brillantes. En supposant que les faces des deux siliciures connus (fig. 3.24 a et b) sont représentatives de l'ensemble des faces des siliciures d'or,

le motif créé par les atomes d'or des modèles ne correspond à rien de ce qui a été observé. On peut cependant remarquer que les corrugations observées possèdent un motif semblable aux motifs créés par les atomes de silicium dans les modèles, avec des distances typiques de l'ordre de 0,55nm (fig. 3.27 a).

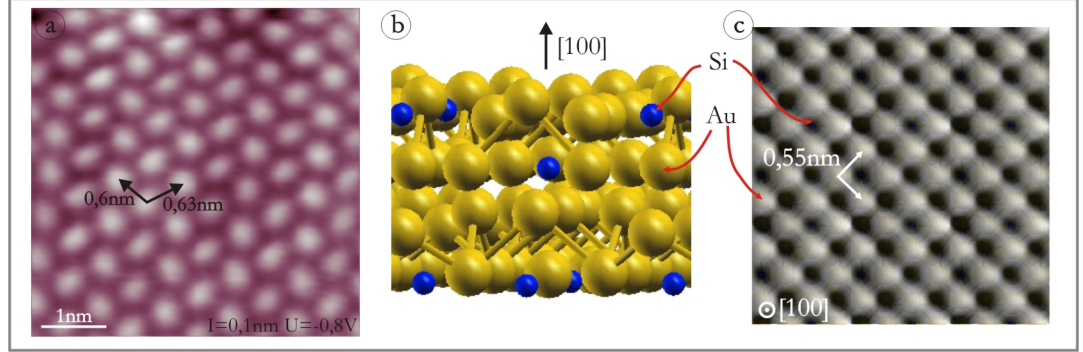


FIG. 3.27 – Corrugations à l'échelle atomique sur une face d'un îlot. Le motif à une maille de  $0,60 \times 0,63\text{nm}$  en bon accord avec la maille créée par les atomes de silicium sur les modèle de la figure 3.24 - b) Simulation numérique de la densité électronique de  $\text{Au}_7\text{Si}$  sur la face (100), des atomes d'Au émergent à la surface - c) Courbe d'isodensité électronique, les maxima correspondent aux atomes d'Au.

La connaissance de la structure atomique de deux siliciures permet d'envisager des modélisations ab-initio en utilisant le code VASP, afin de simuler les images STM sur diverses faces de ces deux siliciures. Cela devrait permettre d'affirmer ou d'infirmer la possibilité pour divers siliciures et diverses facettes d'apparaître avec des structures similaires en STM.

Des résultats préliminaires, réalisés par B. Ealet du département Modélisation du CRMCN, dans le cas de la face (100) de  $\text{Au}_7\text{Si}$  (identique à la face (111) (fig. 3.24 a) mais avec une symétrie carrée) semblent indiquer une forte reconstruction de surface avec des atomes d'or émergeant à la surface et adoptant la périodicité de la maille élémentaire (fig. 3.27 b). Ces atomes déplacent localement la densité électronique et créent des corrugations brillantes sur les images STM. Le motif global est de type carré et possède des dimensions compatibles avec celles observées sur les images STM (fig. 3.27 c). Notons que ces simulations ont été effectuées sur une seule face, dans la maille la plus petite possible, et compte tenu des fortes relaxation observées, les résultats demandent à être confirmés par des calculs dans des mailles élémentaires plus grandes, sur d'autres faces, et dans d'autres siliciures d'or.

### 3.3.7. Conclusions sur la structure des îlots

Les études par STM et TEM en vue transverse montrent que les îlots sont composés de siliciures d'or de compositions et d'orientations variées. Le point le plus important qui se dégage de cette étude est que cette structure en siliciure d'or existe en surface comme en volume. Nous n'avons pas observé de structure coeur-coquille comme prédit dans [74, 75], ou de structure en forme de "champignon", c'est-à-dire un îlot d'or pur reposant sur une base de Si ou siliciure d'or [76, 77].

La présence de plusieurs siliciures sur un même échantillon, pour des îlots de tailles similaires s'explique probablement par des énergies de cohésions en volume très proches pour les divers siliciures. Ceci pourrait cependant présenter un problème pour d'éventuelles applications, comme par exemple la magnétisation des plots par un dépôt de cobalt (décrit ci-dessous), où les îlots pourraient présenter des propriétés magnétiques différentes. Il paraît délicat de s'affranchir de ce défaut, une solution serait d'obtenir des îlots de taille parfaitement monodisperse, à l'aide de surface texturées artificiellement, et une température parfaitement uniforme sur l'échantillon.

## 3.4. Gouttes magnétiques

Nous venons de le voir, il est possible de réaliser un réseau unidimensionnel de plots de siliciures d'or alignés sur les bords de marches d'une surface vicinale de Si(111). L'étude de la structure des îlots montre qu'ils ont une structure identique en surface comme en volume, et que cette structure est riche en or. Un dépôt de cobalt sur ces îlots ne doit par conséquent pas former de siliciures de cobalt, et doit rendre les plots magnétiques.

Les propriétés magnétiques ont été mesurées sur un substrat constitué d'îlots de 70nm en diamètre, avec une densité de  $6.10^9 \text{in}^{-2}$ . Une couche de 15MC de Co a été déposée à 250°C. A cette température le cobalt couvre aussi bien la couche bidimensionnelle de mouillage que les îlots. Il réagit complètement dans la couche 2D pour former un siliciure de cobalt, alors qu'il reste magnétique sur les îlots, moins riches en silicium. Un dépôt de 15MC d'or servant de couche de protection vis-à-vis de l'oxydation a été réalisé sur l'échantillon afin de mener les études ex-situ de magnétisme (fig. 3.28 a).

Des cycles d'hystérésis ont été mesurés à température ambiante par AGFM (alternating gradient force magnetometer) (ref et détailler un peu ? mais j'y connais rien...). Les courbes sont mesurées avec un champ magnétique appliqué dans le plan selon les

directions perpendiculaires (fig. 3.28 (b) en bleu) et parallèles (fig. 3.28 (b) en rouge) aux paquets marches. Les deux directions présentent un hystérésis, cependant un champ coercitif plus élevé est mesuré selon la direction parallèle aux paquets de marches, mettant en évidence une anisotropie magnétique dans le plan, reflétant l'anisotropie de la densité des îlots.

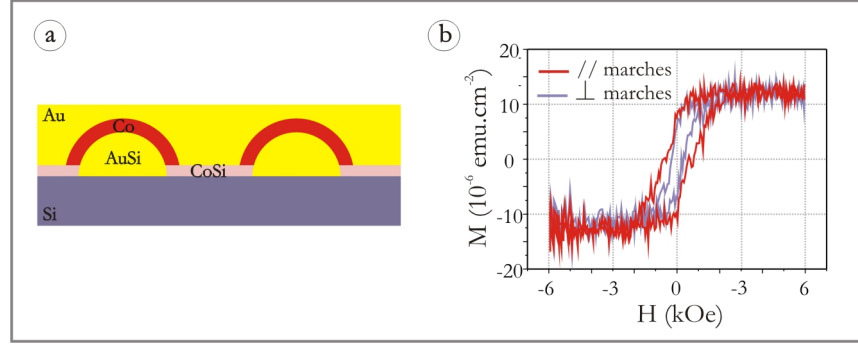


FIG. 3.28 – a) Le Co forme un siliciure sur la couche bidimensionnelle et reste magnétique sur les îlots en siliciure d'or - b) Cycles d'hystérésis mesurés par AGFM perpendiculairement et parallèlement aux marches, le champ coercitif est plus élevé dans la direction parallèle aux marches (en rouge).

Le moment magnétique saturé pour ces structures est de  $77 \pm 6 \mu\text{emu.in}^{-2}$ , à comparer avec les  $183,3 \mu\text{emu.in}^{-2}$  d'un plan de cobalt volumique. La surface couverte par les îlots de siliciures d'or représente 3% de la surface de l'échantillon, en supposant que les 15MC de cobalt restent magnétiques uniquement sur les îlots, il y a 0,45MC de cobalt magnétique à la surface, ce qui correspond à environ  $84 \mu\text{emu.in}^{-2}$ , en bon accord avec les valeurs mesurées.

Le cobalt semble par conséquent former un siliciure sur la couche de mouillage, et seuls les îlots en siliciure d'or restent magnétiques. On peut donc obtenir des réseaux unidimensionnels de nanoplots type Au/Co/Au avec une densité de  $6.10^9 \text{in}^2$  ferromagnétiques à température ambiante.

### 3.5. Conclusion

L'étude de la croissance d'or sur les surfaces vicinales de Si(111) désorientés selon  $[11\bar{2}]$ , montre qu'il est possible d'obtenir des réseaux unidimensionnels de plots possédant une distribution de taille resserrée, et avec une densité de  $60 \text{Gb.in}^{-2}$ . Ces dépôts

permettent de passiver localement la surface de silicium par la présence d'îlots en siliciures d'or. Les surfaces peuvent alors être fonctionnalisées par un dépôt de cobalt, rendant les îlots magnétiques. Il est ainsi possible d'obtenir des réseaux de plots présentant des propriétés magnétiques à température ambiante sur des surfaces de silicium.

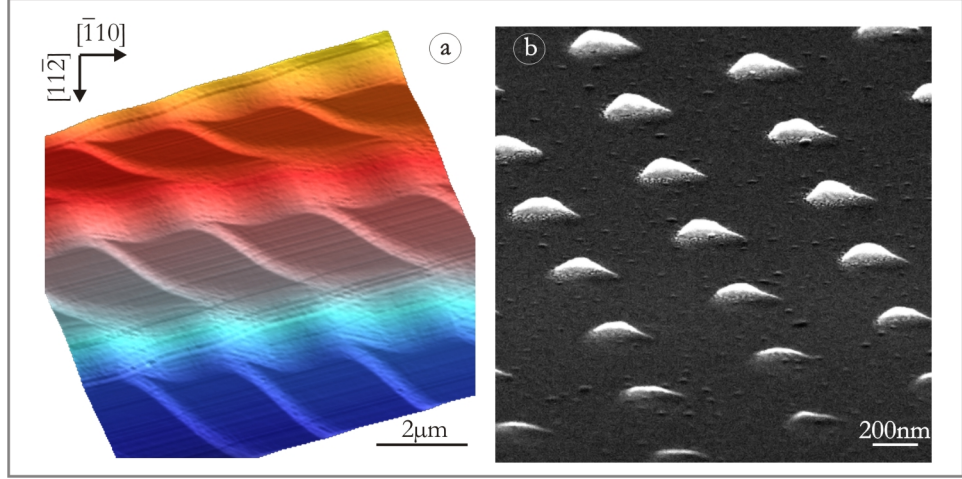


FIG. 3.29 – a) *Si(111) texturé bidimensionnellement par création d'un réseau de dépressions puis réorganisation morphologique sous recuit [49, 54]* - b) *Dépôt d'or au travers d'une membrane d'alumine poreuse, le réseau de plots adopte la géométrie du réseau de canaux de la membrane d'alumine poreuse.*

Ces études sont préliminaires à la fonctionnalisation de substrats de silicium texturés bidimensionnellement [121, 122]. Il est possible d'obtenir des surfaces de silicium texturées bidimensionnellement par la création d'un réseau de pores sur la surface, puis recuit. La surface présente alors des terrasses et des paquets de marches reflétant la géométrie du réseau de trous (fig. 3.29 a). Un dépôt d'or sur ces surfaces localise les îlots aux intersections des paquets de marches, créant alors un réseau bidimensionnel de plots [50, 51]. Les réseaux présentés dans la littérature possèdent des pas de plusieurs  $\mu\text{m}$  [49], et des expériences sont en cours pour diminuer ce pas. La lithographie électronique permet de créer des réseaux de pores avec des distances interpores de l'ordre de 50nm, cependant l'évolution morphologique de ces surfaces sous un recuit est soumise à l'apparition des points blancs (fig. 3.7). Il est donc nécessaire de porter ces échantillon à des température de 1250°C, ce qui provoque la disparition des points blancs bloquant l'évolution morphologique, mais aussi la disparition du motif lui-même.

Enfin une dernière approche pour passiver et fonctionnaliser les surfaces de silicium,

serait d'utiliser les membranes d'alumine poreuses (chap. 2.5) comme masque de dépôt pour l'or et le cobalt. Un tel dépôt d'or a déjà été réalisé et est illustré sur la figure 3.29 (b), on peut obtenir un réseau de plot d'or reflétant la géométrie des canaux de la membrane d'alumine utilisée. La densité du réseau de plots dépend uniquement du type de membrane utilisée. Le chapitre suivant illustre l'utilisation des membranes d'alumines poreuse comme masque de gravure et de dépôt sur les surfaces de carbure de silicium.

---

## Carbure de silicium texturé verticalement

---

De nombreux travaux ont été effectuée pour obtenir des matériaux poreux. Des structures désordonnées en éponge ont été réalisées dans des semiconducteurs comme le silicium [9], le GaN [10] et le GaAs [11, 123, 124, 125], conférant à ces matériaux des propriétés optiques (photoluminescence) et mécaniques (relaxation des contraintes) intéressantes. Il est aussi possible d'obtenir des structures verticales régulières, ordonnées ou non, dans le silicium [126, 127, 128, 129] et l'alumine [130, 131] (décrite en 2.5). Ces matériaux peuvent, par exemple, servir comme cristaux photoniques, moules pour la croissance de nanofils, ou le stockage magnétique vertical. Du fait des propriétés optiques, mécaniques, électroniques et de biocompatibilité du carbure de silicium, de telles structures verticales semblent très prometteuses. Elles ont déjà été utilisées pour des applications biomédicales [132] et des cristaux photoniques dans le visible [133, 134], on peut aussi leur envisager des applications dans le domaine de l'électronique de spin. Des études portant essentiellement sur l'attaque chimique [12], électrochimique [13] et photoélectrochimique [135] du SiC ont été menées, celles-ci mènent à la formation de structures poreuses désordonnées, dont les pores peuvent être modifiés sous une érosion hydrogène [136].

Antérieurement à ce travail de thèse, des études ont été réalisées sur des dépressions naturelles dans le SiC (micro-pipes) et sur des réseaux de pores créés par FIB. Le FIB est une technique séquentielle (pas-à-pas) ne permettant d'obtenir des réseaux de pores que sur de petites aires ( $\mu\text{m}^2$ ). Après être revenu brièvement sur la cristallographie du

carbure de silicium, et sur les techniques de préparation de la surface (0001) du 6H-SiC, nous présenterons deux méthodes, basées sur la réplique du motif des membranes d'alumine poreuse, pour créer des réseaux de nano-pores avec des techniques massivement parallèles sur des aires de plusieurs  $\text{cm}^2$ . L'une est basée sur la gravure ionique réactive au travers des membranes, l'autre sur l'accélération locale de l'érosion hydrogène par des nano-plots (déposés au travers des membranes) d'un matériau catalyseur. Il est alors possible d'obtenir des surfaces poreuses sur du carbure de silicium massif, ou bien des membranes minces poreuses de carbure de silicium.

#### 4.1. Le carbure de silicium

Le carbure de silicium possède des propriétés électronique, thermique et mécaniques supérieures à la plupart des semi-conducteurs traditionnels (Si, GaAs...). Des tableaux comparatifs de ces propriétés peuvent être trouvés dans la littérature (trouver le meilleur tableau!). Il a aussi l'avantage d'être transparent dans le domaine optique et biocompatible. L'ensemble de ces propriétés en fait un excellent candidat pour de futures applications haute puissance, haute température, haute fréquence, photoniques et biotechnologiques.

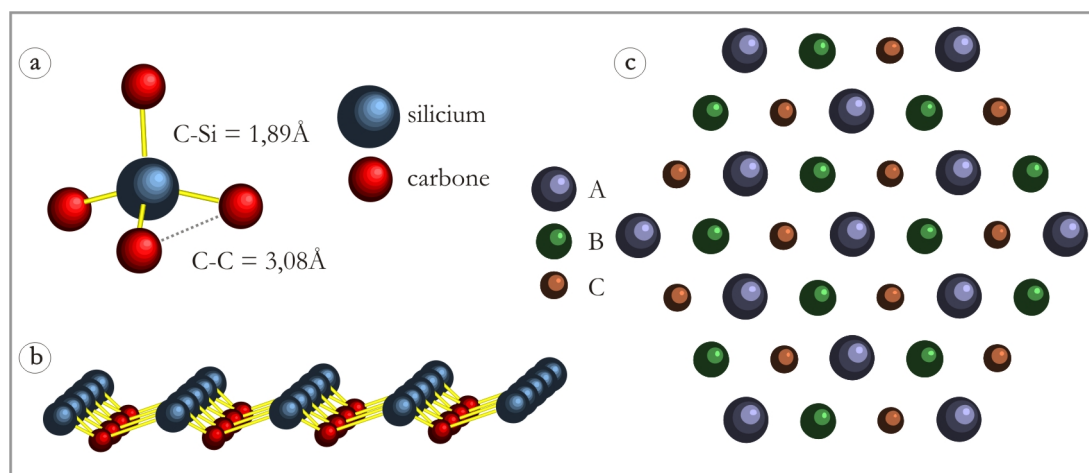


FIG. 4.1 – a) tétraèdre élémentaire du SiC - b) schéma d'une bicouche - c) les 3 positions des bicouches.

Sa structure de base est un tétraèdre régulier, possédant un atome de silicium entouré de 4 atomes de carbone (fig. 4.1 a). Les distances C-C ou Si-Si et C-Si y sont



respectivement de 3,08Å et 1,89Å. Ce sont les liaisons de type  $sp^3$  entre le silicium et le carbone (4,52eV) qui sont responsables de sa dureté. Les cristaux de SiC sont constitués d'empilement de bicouches (1 couche carbone, 1 couche silicium) représentées sur la figure 4.1 (b). La symétrie hexagonale d'une bicouche implique, lors de l'empilement, 3 positions possibles (A, B, C), représentées sur la figure 4.1 (c). Les possibilités de séquences d'empilement sont infinies, et peut dénombrer plus de 200 polytypes de SiC connus. Les plus courants sont le 3C-SiC (cubique type zinc-blende) dont l'empilement est ABC, le 4H-SiC (hexagonal type wurtzite) d'empilement ABAC et enfin le 6H-SiC d'empilement ABCACB (fig. 4.2 a). C'est ce dernier que nous avons utilisé au cours de cette thèse.

#### 4.1.1. 6H-SiC(0001)

##### 4.1.1.1. Cristallographie

Le 6H-SiC cristallise selon le groupe d'espace hexagonal  $P6_3mc$ , avec  $a=b=3,08\text{\AA}$  et  $c=15,12\text{\AA}$ ,  $\alpha=\beta=90^\circ$  et  $\gamma=120^\circ$ . Les coordonnées du motif élémentaire (un atome de silicium et un atome de carbone) sont  $(0, 0, 0)$ ,  $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{6})$  et  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3})$ . Il présente une asymétrie selon l'axe  $c$ , en effet la face  $(0001)$  est terminée silicium alors que la face  $(000\bar{1})$  est terminée carbone (fig. 4.2 b).

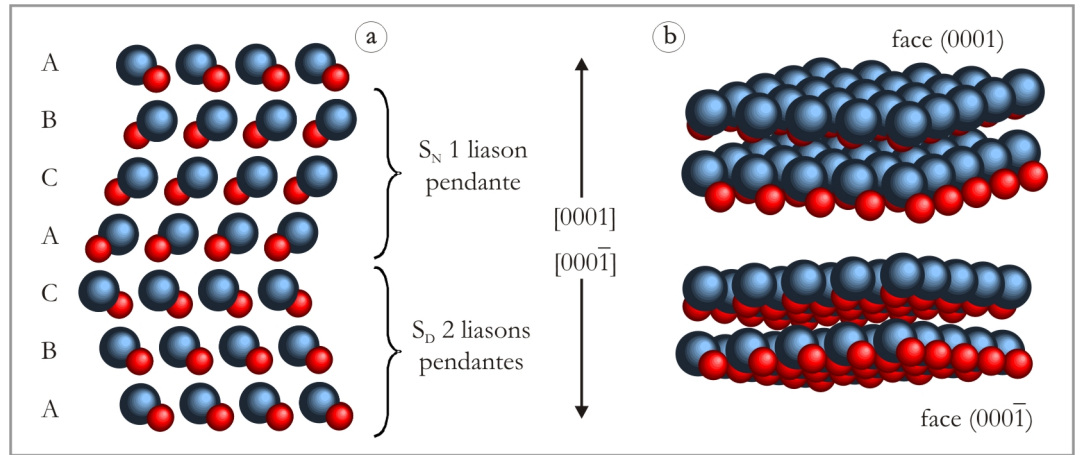
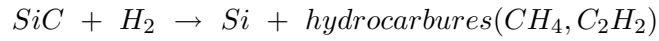


FIG. 4.2 – a) empilement des bicouches ABCACB du 6H-SiC - b) asymétrie des faces  $(0001)$  et  $(000\bar{1})$  du 6H-SiC.

Dans toute la suite, nous n'avons employé que des surface  $(0001)$  terminées silicium, et nous ne parlerons que d'elles.

## 4.1.1.2. Préparation des surfaces de 6H-SiC(0001)

Le SiC commercial présente de nombreuses rayures dues au polissage de sa surface. Le SiC étant chimiquement inerte, la meilleure façon de supprimer ces rayures et d'obtenir une surface plane est d'effectuer une érosion sous flux de  $H_2$  à haute température (1400-1800°C) [137]. La réaction à la surface est la suivante :



Si l'érosion du carbone est trop rapide, l'évaporation du silicium va mener à une pression partielle de silicium supérieure à la pression de vapeur saturante, et à la formation de gouttes liquides de Si sur la surface. Les conditions d'érosion déterminées dans [appl surf sci 187 319], 13 mbars de  $H_2$  et 1800°C, permettent d'obtenir des surfaces planes sans excès de silicium [138].

Après érosion, les surfaces nominales présentent des marches alignées selon les directions  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  du SiC, possèdent une hauteur de 3 (0,75nm) ou 6 bicouches (1,5nm) selon l'axe [0001]. La formation de ces marches est détaillée dans [139, 140]. En bref, dans une maille élémentaire de 6H-SiC les bicouches sont rangés en deux groupes de 3 bicouches ( $S_N$  et  $S_D$ ) tournés de 60° l'un par rapport à l'autre, représentés sur la figure 4.2 (a). Dans le groupe  $S_N$ , les bicouches présentent une liaison pendante selon les directions  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ , alors qu'elles en présentent 2 dans le groupe  $S_D$ . Dans un même groupe, il existe une forte interaction groupant les 3 bicouches, ce qui mène à la formation de marches de 0,75nm de hauteur dans les direction moins denses. Dans les direction de haute symétrie  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ , l'érosion des marches  $S_D$  est plus rapide du fait de la présence de deux liaisons pendantes, les marches se mettent alors en paquets de 6 bicouches.

Observées à petite échelle par STM, les surface ayant subit une érosion présentent une forte rugosité sur les terrasses (fig. 4.3 b). Il est possible de préparer une surface plane à l'échelle atomique par un recuit assisté d'un dépôt de silicium. Selon les conditions choisies, on peut observer plusieurs types de reconstructions. Pour des recuits à 800°C et 950°C sous flux de silicium on obtient respectivement une 3x3 et une  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  riches en silicium [20]. Pour un recuit au delà de 1100°C le silicium des premiers plans est évaporé, le carbone des trois premiers plans prend la structure du graphite. On peut alors observer une reconstruction  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$  en LEED, ou (6x6)

en STM, à priori issue d'un moiré entre les plans de graphite et la maille de la face (0001) du SiC sous-jacent [141].

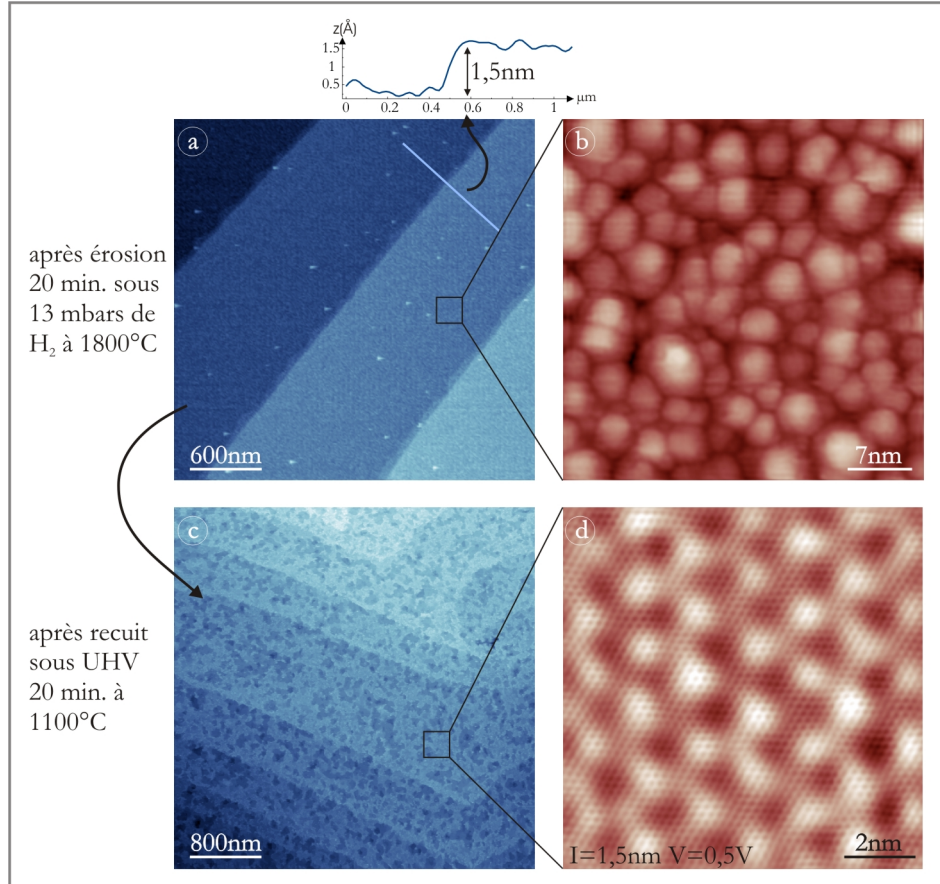


FIG. 4.3 – a) Surface de 6H-SiC(0001) après une érosion H<sub>2</sub>, le profil montre une marche de 1,5nm de hauteur, soit 6 bicouches de SiC - b) zoom sur une terrasse, la surface est localement rugueuse - c) surface après une recuit sous UHV à 1100°C, les marches dues à l'érosion sont toujours présentes, mais les terrasses sont globalement rugueuses - d) zoom sur une terrasse, les terrasses sont localement reconstruites en une (6x6), les petites corrugations correspondent aux atomes de C du réseau de graphite.

Les surfaces ainsi préparées ne sont cependant jamais parfaitement planes entre les marches créées par l'érosion H<sub>2</sub>. Elles présentent systématiquement des défauts donc la hauteur peut être de plusieurs bicouches, ces défauts ont été étudiés dans [142] dans le cas de la  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ . Les figures 4.3 (c et d) montrent qu'après un recuit de 20 minutes à 1100°C sous UHV, si la surface est plane à l'échelle à l'atomique (fig. 4.3 d),

à grande échelle elle très irrégulière même si on peut encore distinguer les marches dues à l'érosion  $H_2$  (fig. 4.3 c).

Devant l'impossibilité de préparer une surface de 6H-SiC(0001) plane au sens de celles de silicium montrées dans la partie précédente, nous ne présenterons par la suite que des images de surfaces préparées uniquement par érosion  $H_2$ .

## 4.2. Réseaux de dépressions sur 6H-SiC(0001)

### 4.2.1. Micro-pipes naturelles et FIB

Antérieurement à cette thèse, des travaux portant sur la réorganisation morphologique des micro-pipes du SiC sous érosion hydrogène, ont été menés au CRMCN [138]. Il y est montré que ces structures verticales naturelles adoptent une forme hexagonale suivant la cristallographie du SiC. Ils présentent des facettes verticales dont les arêtes sont alignées selon les directions  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  et  $\langle 0001 \rangle$ .

Dans un premier temps, les micro-pipes naturellement présentes dans le SiC ont été étudiées. Celle-ci sont dues à des dislocation vis dans le volume [143]. Sous érosion hydrogène (20min., 13mbars, 1800°C), elles adoptent une forme hexagonale reflétant la symétrie du cristal. Il a été montré que l'érosion hydrogène n'agissait pas de la même façon sur la surface et à l'intérieur des dépressions. Alors que l'érosion à la surface conserve la stoechiométrie Si-C, le fond des micro-pipes est enrichi en silicium. Ce phénomène est expliqué par une diffusion de type balistique pour l'hydrogène à l'intérieur des pores, la diffusion des espèces les plus lourdes produites par la réaction vers l'extérieur des pores est ralentie, ce qui mène à un enrichissement en silicium et à une diminution globale de la vitesse d'érosion au fond des pores [138].

Par la suite des réseaux de pores nanométriques ont été créés par FIB (faisceau d'ion focalisé) [144]. Sous une érosion hydrogène, les pores s'élargissent et se réorganisent aussi selon la cristallographie du SiC, en présentant des facettes verticales de symétrie hexagonale ainsi que des facettes inclinées de 24° par rapport à la face (0001) possédant la même symétrie (fig. 4.4 b et c). Dans le cas d'un pore initial peu profond, celui-ci est, après érosion, constitué uniquement d'une surface plane (0001) au centre et de facettes inclinées (fig. 4.4 a), le diamètre extérieur varie avec la profondeur. Durant l'érosion le trou cherche à atteindre son état de plus basse énergie, c'est-à-dire une surface plane orientée selon (0001). Sur le chemin vers cet état, il s'aplatit en trouvant une facette de basse énergie entre les facettes (0001) et les facettes verticales. A partir d'une

certaine profondeur initiale, les facettes verticales apparaissent au centre, le diamètre final extérieur présente alors un rapport constant avec le diamètre intérieur, le pore a donc atteint un état d'équilibre local. On peut aussi remarquer sur la figure 4.4 (c) que les dépressions servent de point d'ancrage au train de marches, créant une organisation bidimensionnelle de surface.

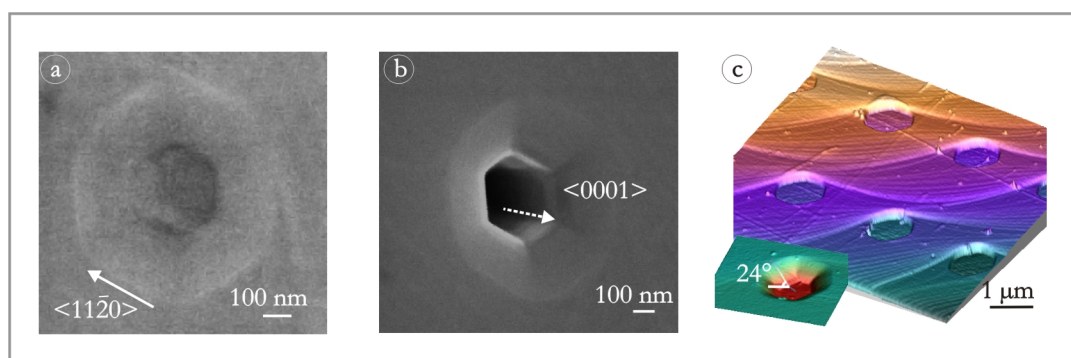


FIG. 4.4 – a) Image SEM d'une dépression peu profonde après érosion, présence des facettes inclinées et d'une face (0001) au fond - b) Dépression profonde, apparition des facettes verticales au centre - c) Image STM d'un réseau de dépressions, angle des facettes inclinées en encart.

Le FIB étant une technique séquentielle, c'est-à-dire qu'il faut créer les pores un par un, elle est lente et ne permet de créer des motifs que sur des échelles de quelques  $\mu\text{m}^2$ . Elle permet cependant de contrôler le diamètre et la profondeur de chaque pore indépendamment, ainsi que dessiner un motif quelconque. Nous présenterons ici deux méthodes permettant de réaliser des réseaux de pores organisés et verticaux sur des échelles de plusieurs  $\text{cm}^2$ , et ce avec des densités pouvant atteindre  $250\text{GB}/\text{in}^2$ .

#### 4.2.2. Création d'un réseau de pores par gravure ionique réactive

Afin de pallier à la lenteur du FIB et de couvrir rapidement de réseaux de pores des aires de l'ordre de plusieurs  $\text{cm}^2$  nous avons utilisé les membranes, décrites en 2.5, comme masque pour la RIE (fig. 4.5 a et b). Une érosion hydrogène consécutive nous a permis d'obtenir des pores verticaux et facettés (fig. 4.5 c).

Les membranes présentent une alternative originale aux techniques de lithographie sur résine. Elles sont en effet plus résistantes à la RIE, ce qui permet d'obtenir des pores plus profonds. S'il est possible de réaliser par une technique de gravure inversée,

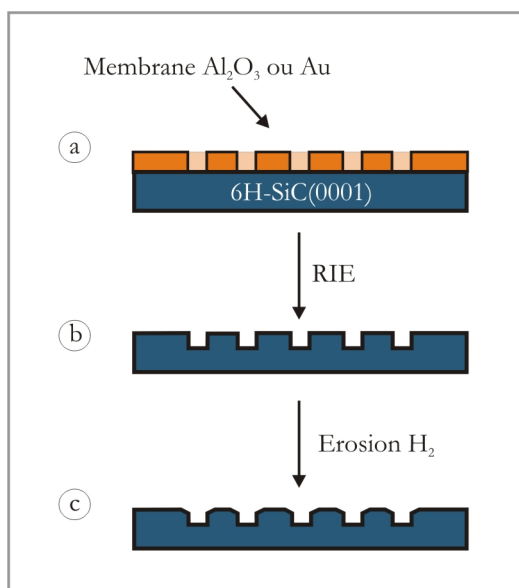


FIG. 4.5 – Schéma d'une gravure par RIE du SiC au travers d'une membrane - a) dépôt de la membrane - b) gravure ionique réactive - c) érosion  $H_2$

dépôt de métal et lift-off des masques hautement résistants à la RIE [145], ces méthodes doivent être réservées à la création de motifs complexes, les membranes poreuses restant plus simple à réaliser d'un point de vue technologique.

La technique de gravure la plus adaptée au SiC est la RIE pour son caractère anisotrope et chimiquement sélectif. Des techniques de gravure chimique du SiC existent dans la littérature, un tableau récapitulatif est présent sur ce lien [146], mais la liaison C-Si (4.52eV) impose des conditions extrême, comme par exemple une érosion dans du KOH liquide à 500°C [12], et ce type de gravure, si elle peut présenter une certaine anisotropie selon des directions cristallographiques particulières, reste globalement isotrope. Des essais de gravure purement physique, par bombardement d'argon neutre, ont été menées au CMRCN, mais les résultats n'ont pas été concluant. Contrairement à la RIE cette technique ne produit pas d'espèces volatiles faciles à évacuer et les résidus ne parviennent pas à sortir des pores de la membrane, ce qui implique une gravure très superficielle.



## 4.2.2.1. Réseaux de pores polydomaines

Une première série d'expériences a été menée au MPI-Halle. Des membranes en or polydomaines (pores de diamètre 180nm) d'épaisseur 800nm, flottant dans de l'eau sont récupérées sur les échantillons de 6H-SiC. Après évaporation de l'eau, les membranes collent raisonnablement sur la surface. La RIE est effectuée sous 10 mbars d'un mélange SF<sub>6</sub>/Ar (dans un rapport 2 :1), avec une tension d'autopolarisation de 200V-DC pendant 60s. Après l'érosion la membrane est retirée à l'aide d'un morceau de scotch. Des images par SEM sont présentées sur les figures 4.6 (a et b). La membrane d'or a effectivement servi de masque à la gravure, puisque seules les zones laissées découvertes par les pores de la membrane ont été gravées. Ainsi le motif de la membrane a été transféré au SiC.

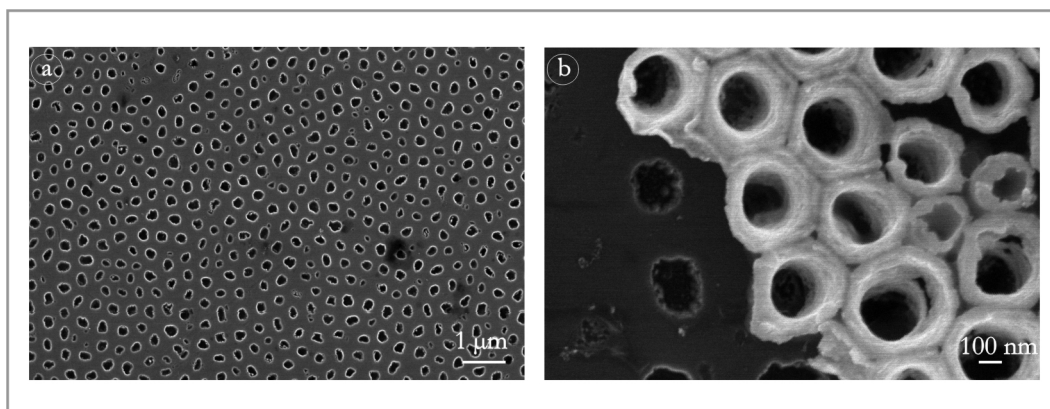


FIG. 4.6 – a) Surface de 6H-SiC après la RIE - b) Reste de membrane d'or sur la surface

Les échantillons ont ensuite subi une érosion à 1800°C sous 13 mbars de H<sub>2</sub>, avec un débit de 6L/min, pendant 20 minutes. Les figures 4.7 (a et b) présentent les résultats de cette expérience. Comme dans le cas des réseaux créés par FIB décrits ci-dessus, les pores adoptent une géométrie hexagonale facettée due à la cristallographie du SiC [144, 138, 139]. Ils présentent les 6 facettes dont les bords sont alignés selon les directions  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ , autour d'une base plate dans le plan (0001). Un profil sur l'image STM en encart de la figure 4.6 (b) montre que les facettes forment un angle de 24° avec le plan (0001). Ainsi la réorganisation morphologique générale des dépressions est indépendante de leur leur taille et de leur forme initiale. Des marches et des paquets de marches dus à la réorganisation morphologique de la surface pendant l'érosion sont présent entre les

pores. Leur irrégularité par rapport aux expériences menées avec le FIB (fig. 4.4 c) est probablement due au fait que le réseau est polydomaine, et que l'échantillon n'avait pas subi une érosion hydrogène préalable [139, 147].

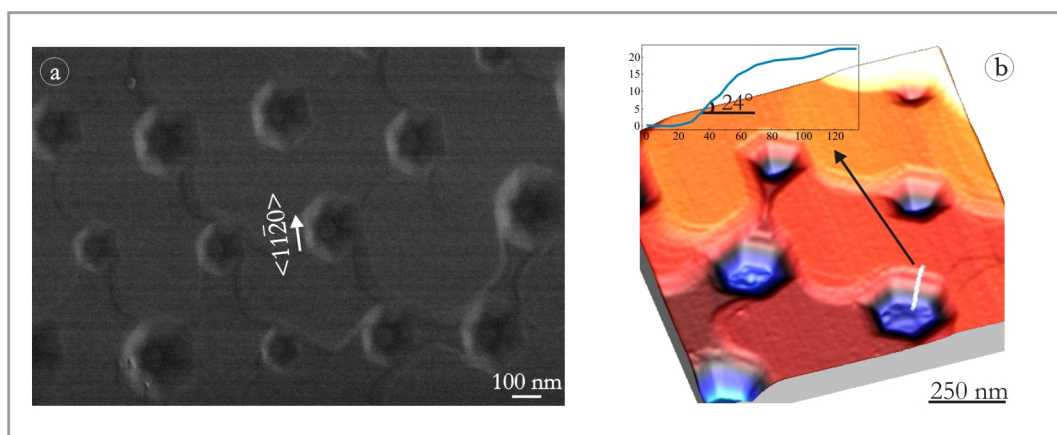


FIG. 4.7 – a) Image SEM d'une surface de SiC gravée après érosion - b) Image STM (rapport largeur/hauteur exagéré), en encart : profil d'une facette

#### 4.2.2.2. Réseaux de pores monodomaines

Une seconde série d'expériences a été réalisée avec des membranes en or monodomaines (diamètre des pores 100nm), d'épaisseur 800nm. La gravure a été effectuée dans les mêmes conditions que précédemment. La figure 4.8 (a) montre que le motif organisé de la membrane a été transféré au SiC. La figure 4.8 (b) présente une image SEM réalisée sur la tranche d'un échantillon clivé, la profondeur des pores après gravure est d'environ 100nm.

Après une érosion hydrogène effectuée dans les mêmes conditions, on assiste au facettage typique des pores (fig. 4.9 a). La vue en coupe présentée sur la figure 4.9 (b) montre une profondeur d'environ 50nm pour les trous. Du fait de cette faible profondeur, ceux-ci ne présentent pas de facettes verticales. Nous ne pouvons donc pas comparer le rapport entre le diamètre intérieur et le diamètre extérieur pour déterminer s'il est le même que dans le cas du FIB.

Il est ainsi possible d'obtenir un réseau mono-domaine de pores facettés de tailles mono-disperse, avec un écart statistique de 20nm, et de géométrie hexagonale.



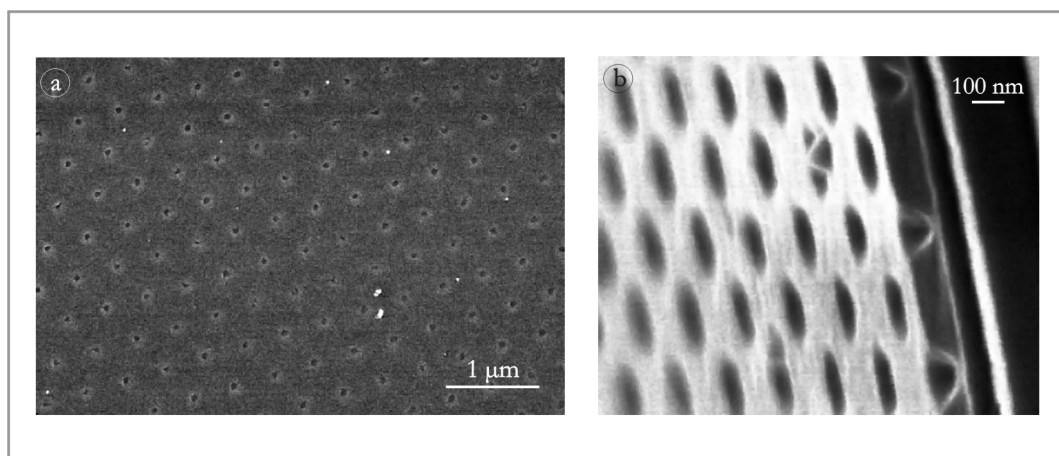


FIG. 4.8 – a) Image SEM d'une gravure au travers d'un réseau monodomaine - b) Vue sur la tranche d'un échantillon clivé

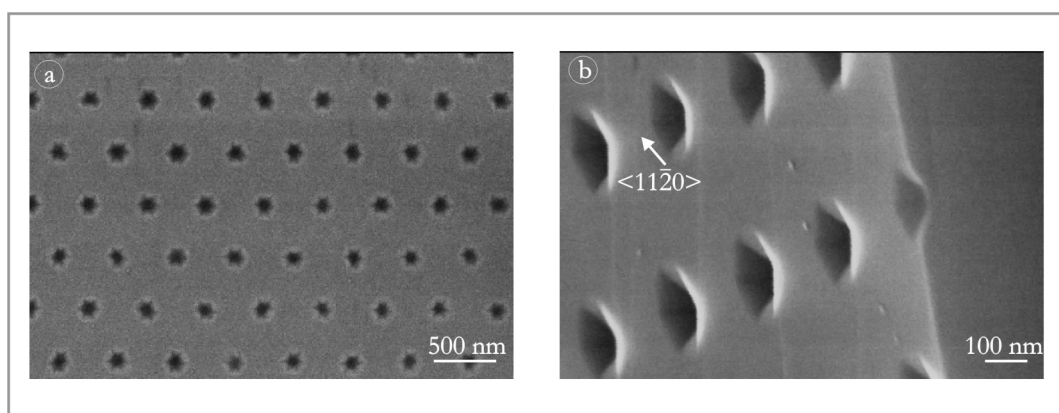


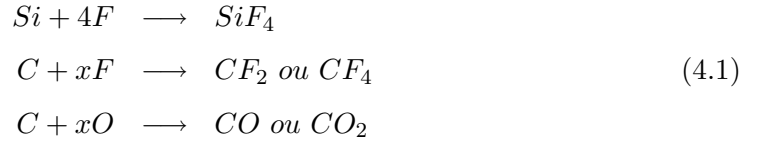
FIG. 4.9 – a) Réseau monodomaine de pores monodisperses sur SiC après érosion - b) Vue en coupe

#### 4.2.2.3. Optimisation des conditions de gravure

Une troisième série d'expériences a été menée à la centrale technologique MINERVE de l'IEF afin d'optimiser les conditions de gravure, et d'obtenir des pores d'au moins  $1\mu\text{m}$  de profondeur, pouvant présenter les facettes verticales, perpendiculaires à la face (0001) du 6H-SiC.

Un relevé exhaustif des différentes recettes d'attaques par RIE du SiC est présent sur ce lien [146]. Le mélange  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  [148] permet d'obtenir les meilleures vitesses de gravure.

La réaction entre le mélange gazeux et le SiC est la suivante :



Par conséquent la réaction entre le  $\text{SF}_6$  et le Si est plus efficace qu'entre le  $\text{SF}_6$  et le C, l'ajout d' $\text{O}_2$  permet d'équilibrer les vitesses d'érosion du Si et du C. A la vue des réactions décrites ci-dessus, il semble qu'un mélange  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  dans un rapport de 4 :1 soit le plus efficace.

Ces réactions chimiques ne permettent cependant pas de briser les liaisons Si-C (4,52eV), c'est donc le bombardement ionique qui est à la base de cette dissociation. Ainsi une érosion très physique est nécessaire et avons choisi la pression la plus faible possible (10mbars) et la puissance la plus élevée (entre 150 et 200W). Ces faibles pressions sont aussi nécessaires à la pénétration du gaz dans les pores de la membrane, et permettent d'obtenir une érosion très anisotrope.

Le flux doit être choisi de façon à renouveler régulièrement les espèces chimiques, tout en leur laissant le temps d'atteindre la surface de SiC et de réagir, un bon compromis semble être 30 sccm.

Enfin pour obtenir des pores profonds, des temps de gravure longs sont nécessaires (de l'ordre de 60 minutes ou plus). Les membranes d'or, du fait de leur structure tubulaire, sont fragiles et ne résistent pas à ces temps de gravures. Nous avons donc opté pour des membranes d'alumine. Celles-ci présentent l'avantage d'être plus simples à fabriquer, puisqu'elles sont une étape nécessaire dans la fabrication des membranes d'or. De plus elles ont une structure poreuse et non tubulaire, ce qui leur confère une plus grande solidité. Elles ont cependant l'inconvénient d'être plus dures que l'or,

donc d'être plus sensibles au bombardement ionique, et de s'amincir régulièrement au cours de l'érosion. Par exemple une membrane de  $1\mu\text{m}$  d'épaisseur disparaît en 20 minutes. Nous avons donc choisi des membranes relativement épaisses (environ  $4,5\mu\text{m}$ ). Le rapport d'aspect de ces membranes (longueur de 3000 nm et pores de 180 nm, soit un rapport d'environ 16/1) est un peu trop élevé, et le début de l'érosion sert essentiellement à amincir la membrane. Une érosion de 90 minutes dans 15mTorr d'un mélange  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  (5 :1) avec une puissance de 200W permet de créer un réseau de pores de 180nm de diamètre ayant sur une profondeur de plus de  $1,5\mu\text{m}$ .

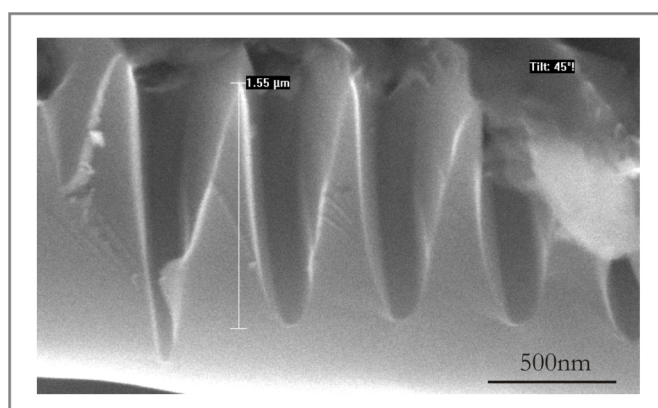


FIG. 4.10 – Pores de plus de  $1,5\mu\text{m}$  de profondeur dans du SiC, par RIE au travers d'une membrane d'alumine poreuse. 90min, 15mTorr  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  (5 :1), 200W.

Un rapport d'aspect critique, manifestement inférieur à 16/1, est nécessaire au transfert du motif des membranes d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Dans le cas des pores de faible diamètre (25 et 40nm), le rapport d'aspect impose des membranes de faible épaisseur (400 et 640nm), disparaissant trop vite lors de la gravure. On ne peut donc obtenir que des réseaux de pores peu profonds sur la surface de SiC.

Une solution consisterais à utiliser une RIE de type ICP (inductively coupled plasma), adaptées aux gravures profondes. Cependant ces dispositifs sont généralement réservés à des applications particulières et nos substrats auraient pu les polluer.

Une autre idée serait de protéger la surface de la membrane d'alumine par une fine couche de nickel, le Ni étant présenté dans la littérature comme étant le masque le plus adapté à la gravure du SiC par RIE. Il a été montré que couplé a une gravure par ICP-RIE, ce type de masque permettait d'obtenir des gravures avec un rapport d'aspect de 80 :1, c'est-à-dire 80 épaisseurs de SiC pour une épaisseur de Ni [149]. Ces expériences sont à réaliser.

### 4.2.3. Création d'un réseau de pores par dissociation catalytique du $H_2$ par le Pt

Nous avons utilisé l'effet catalytique de divers métaux pendant une érosion hydrogène pour créer des réseaux de pores verticaux dans du 6H-SiC(0001). Durant l'érosion, le  $H_2$  introduit dans le réacteur est dissocié en H atomique par le catalyseur. A de faibles températures d'érosion (environ 800°C), la surface n'est pas attaquée par le dihydrogène. Par contre l'hydrogène atomique localisé au niveau des plots attaque la surface, et crée un réseau de dépression. Des expériences similaires ont été menées avec des particules d'argent déposées sur une surface de Si(100), suivi d'une érosion chimique dans un mélange HF :  $H_2O_2$  [129], conduisant à la formation de pores de plusieurs dizaines de  $\mu m$  de profondeur.

Dans une première série d'expériences, des particules de Pd et de Pt distribuées aléatoirement ont permis de déterminer les paramètres idéaux d'érosion. Ensuite du Pt a été déposé au travers d'une membrane en or poreuse, ce qui nous a permis d'obtenir un réseau organisé de dépressions verticales dans le 6H-SiC(0001).

#### 4.2.3.1. Test préliminaires

Pour ces test nous avons utilisé des poudres de Pd (marque, dispersion) et de Pt (marque, dispersion). Celles-ci ont été diluées dans de l'éthanol par agitation ultrason. Nous avons ensuite garni des surfaces de 6H-SiC au Pd au Pt par dépôt d'une goutte de la solution sur chaque échantillon. Les surfaces utilisées avait préalablement subi une érosion sous 13mbars de  $H_2$  à 1800°C. Après séchage les échantillons ont été observés par MEB, comme illustré sur la figure 4.11. Les particules présentent des formes irrégulières, certaines se sont misent en paquet, d'autres restent isolées, et sont distribuées aléatoirement.

Après une érosion de 30 minutes à 800°C sous 13mbars de  $H_2$ , on peut observer des dépressions localisées au niveaux des particules de Pt et de Pd (fig. 4.12 a et b). Les particules sont toujours présentes dans les pores. D'après les images MEB, leur profondeur est estimée à quelques centaines de nanomètres. Dans le cas du Pd (fig. 4.12 b) les pores ne possèdent pas de forme particulière, tandis que dans le cas du Pt ((fig. 4.12 a), on observe que l'attaque se fait selon les directions de haute symétrie du SiC. Par la suite nous avons donc choisi d'utiliser le Pt. On peut remarquer sur la surface

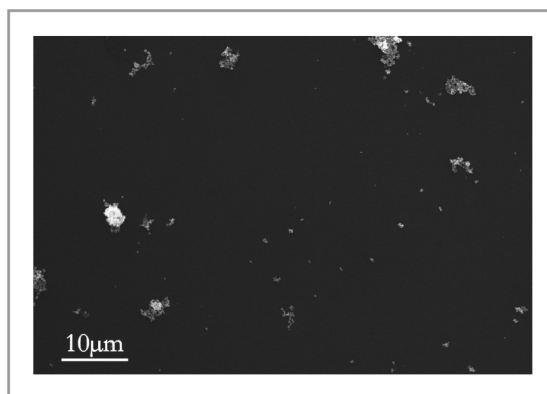


FIG. 4.11 – *Particules de Pd aléatoirement réparties sur une surface de 6H-SiC(0001)*

que le train de marche régulier n'interagit pas avec les pores, ce qui indique qu'il n'y a eu aucune érosion significative en dehors des zones couvertes par les particules.

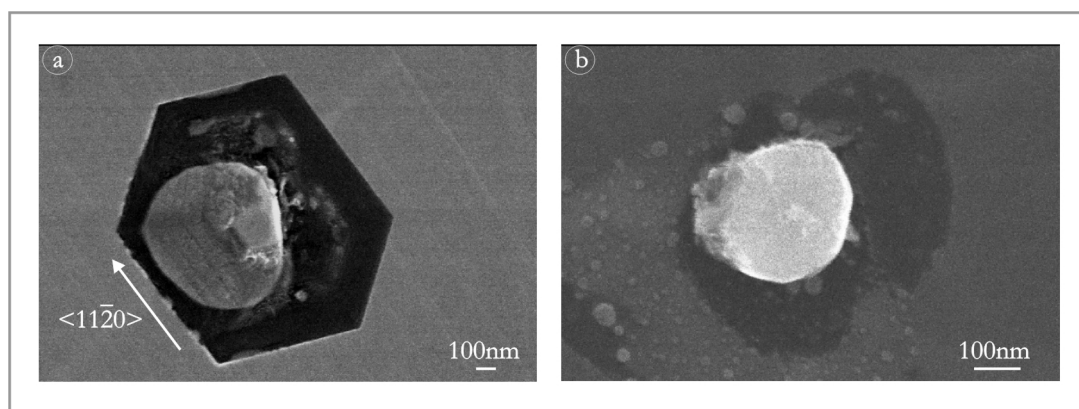


FIG. 4.12 – *Erosion sous 13mbars de H<sub>2</sub>, 30 minutes à 800°C - a) particule de Pt - b) particule de Pd*

#### 4.2.3.2. Création d'un réseau organisé de nanopores verticaux

Afin d'obtenir un réseau organisé de dépressions, nous avons utilisé des membranes d'or monodomaine comme masque pour le dépôt de platine. Les membranes sont posées sur la surface puis fixées par l'assèchement d'une goutte d'eau. Un dépôt de 100nm de Pt a été réalisé par sputtering (4.13 a), et la surface a été imagée par AFM (fig) après retrait du masque (4.13 b). On y observe un réseau de plots de platine ayant l'organisation hexagonale des pores de la membrane, la hauteur des plots est d'environ

20nm pour un diamètre allant de 100 à 200nm. L'espacement entre les plots est de 500nm.

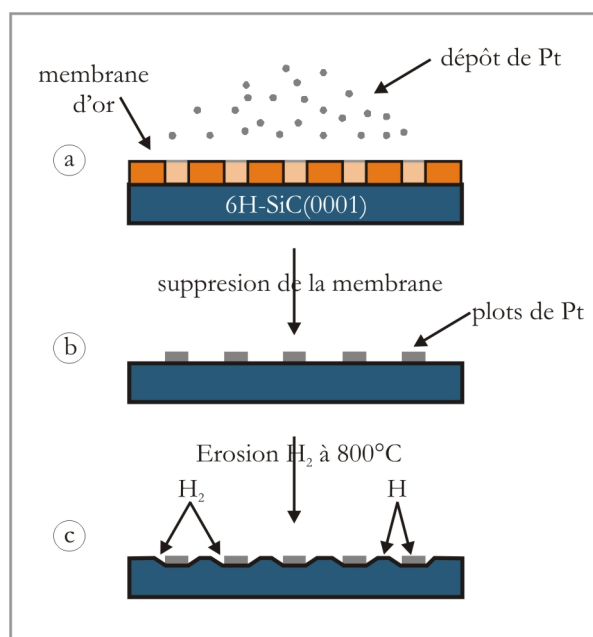


FIG. 4.13 – a) Dépôt de Pt au travers de la membrane - b) Réseau de plots de Pt sur la surface - c) Création de dépressions localisées sous érosion  $H_2$

Nous avons ensuite procédé à une érosion sous 13mbars d'hydrogène à 800°C pendant 30 minutes (4.13 c). Les résultats de cette expérience sont présentés sur la figure 4.14. Des dépressions sont clairement visibles autour des plots de platine (apparaissant en clair sur l'image). La contraction des plots de Pt sous l'érosion n'a pas apporté de désordre particulier dans l'arrangement des dépressions et celle-ci reflète l'ordre initial de la membrane d'or. Le diamètre moyen des pores est de 200nm et leur profondeur a été estimée à partir des images MEB à une cinquantaine de nanomètres. Compte tenu des trop brusques variations topographiques de la surface, il n'a pas été possible d'effectuer des mesures plus précises par STM ou AFM. Les marches présentes sur la surface du SiC (fig. 4.14 b) ne montrent pas d'interaction avec les dépressions, ce qui indique que la surface n'a subi aucune érosion due au  $H_2$  à ces basses températures.

Cette technique permet donc de créer un réseau bidimensionnel de dépressions une surface de SiC. L'intérêt par rapport à la technique décrite dans le paragraphe précédent, est qu'elle est plus légère d'un point de vue technologique. À la place de la RIE et de l'érosion à 1800°C, celle-ci ne requiert qu'un dépôt de Pt et une érosion à 800°C.



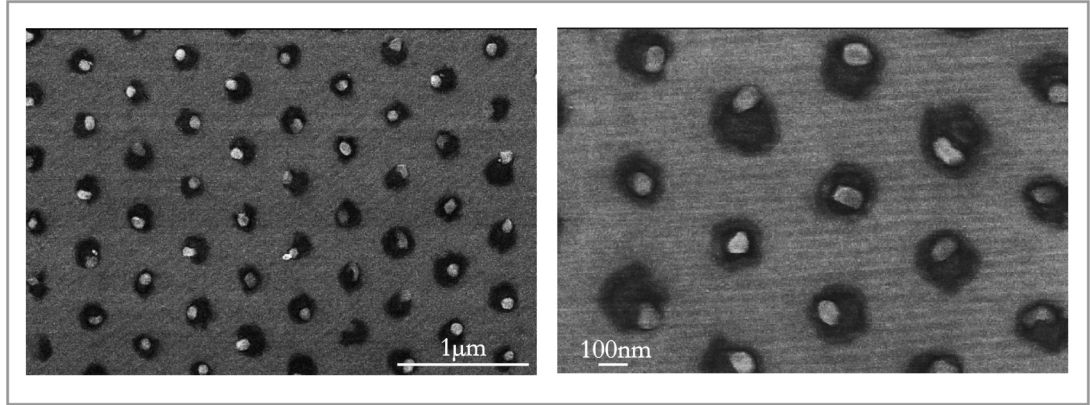


FIG. 4.14 – *Erosion sous 13mbars de  $H_2$ , 30 minutes à  $800^\circ C$*

### 4.3. Membranes poreuses de 3C-SiC

A l'aide des techniques décrites ci-dessus, permettant de graver des réseaux de pores d'une profondeur supérieure à  $1,5\mu m$ , et en utilisant des films minces de SiC, il est possible d'obtenir des membranes de SiC poreuses auto-supportées.

Des couches minces de 3C-SiC sur Si(111) sont préparées au CHREA à Nice [62], leur épaisseur peut varier de quelques centaines de nm à plusieurs  $\mu m$ . Pour les premiers test nous avons utilisé des couches de  $1,25\mu m$ . Le réseau de pores d'une membrane d'alumine poreuse est transféré sur la couche mince de SiC par RIE, comme illustré sur la figure 4.15 (a), toute la couche de SiC est traversée, jusqu'au silicium sous-jacent.

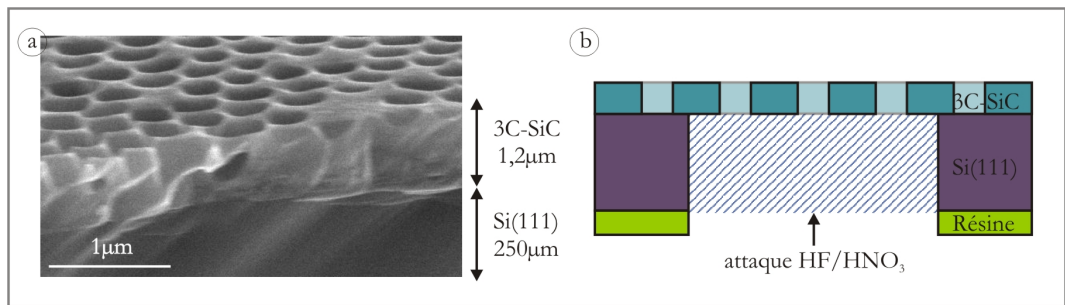


FIG. 4.15 – a) *Couche mince de SiC poreuse sur Si(111) après une RIE au travers une membrane d' $Al_2O_3$ , 80min., 15mTorr de  $SF_6/O_2$  (5 :1), 200W* - b) *Création d'une membrane de SiC poreuse autosupportée par attaque chimique localisée de la couche de silicium.*

Il est possible d'obtenir une membrane de SiC libre par dissolution du Si dans une

solution HF/HNO<sub>3</sub> (demander recette exacte a clays). Le SiC est inerte vis-à-vis de cette attaque chimique, cependant la couche de 3C-SiC poussant sous très forte contrainte, la membrane libre a tendance à se fracturer et à se recourber.

Pour la suite nous envisageons de protéger une partie du silicium contre l'attaque chimique, par exemple par un résine, de façon a ouvrir une fenêtre pour le SiC dans le Si comme illustré sur la figure 4.15 (b). Cette technique permettra d'obtenir des membranes de SiC poreuses supportées par une couche épaisse de Si.

#### 4.4. Forme d'équilibre des pores et énergies de surface

A partir de la forme d'équilibre facettée des pores après érosion, il est possible de déterminer les rapports entre les énergies de surface des trois types de facettes observés. Il s'agit ici de se baser sur la construction de Wulff (chap. 1.1.2), c'est-à-dire de construire une fonction  $\gamma(\theta, \varphi)$  possédant des points d'inflexions dans la direction des facettes observées et des valeurs supérieures dans les autres directions. Il suffit faut alors déterminer la forme d'équilibre du cristal, dans notre cas les pores du SiC, possédant cette énergie de surface. En modifiant les "profondeurs" relatives des points d'inflexions de la fonction  $\gamma(\theta, \varphi)$ , on peut modifier la forme finale d'équilibre jusqu'à ce qu'elle corresponde aux formes mesurées.

La fonction  $\gamma(\theta, \varphi)$  a été écrite en généralisant une fonction donnée dans [150], elle est représentée sur la figure 4.16 (a). Elle possède des minima dans les directions correspondant aux facettes observés dans les pores après érosion. Le logiciel "*Surface Evolver*" permet, à partir des paramètres sur l'énergie définis par l'utilisateur, de déterminer la surface possédant l'énergie la plus basse. Dans notre cas la seule énergie intervenant dans le problème est la fonction  $\gamma(\theta, \varphi)$ . Un trou arrondi, représentant les pores après gravure ou FIB, sert de forme de départ (fig. 4.16 b). Cette forme évolue vers son état d'équilibre, c'est-à-dire un pore facetté (fig. 4.16 c et d). Notons que le logiciel "*Surface Evolver*" est disponible gratuitement à l'adresse suivante [151], la seule documentation détaillée sur le sujet restant le manuel fourni avec le logiciel. Les références [152, 153] illustrent les possibilités offerte par le logiciel et explicitent simplement son fonctionnement.

Expérimentalement, le seul paramètre constant mesurable est le rapport entre la diamètre extérieur ( $d_e$ ) et le diamètre intérieur ( $d_i$ ) du trou. La cristallographie impose que des facettes inclinées, de la même famille que celles présentes à la surface, apparaissent



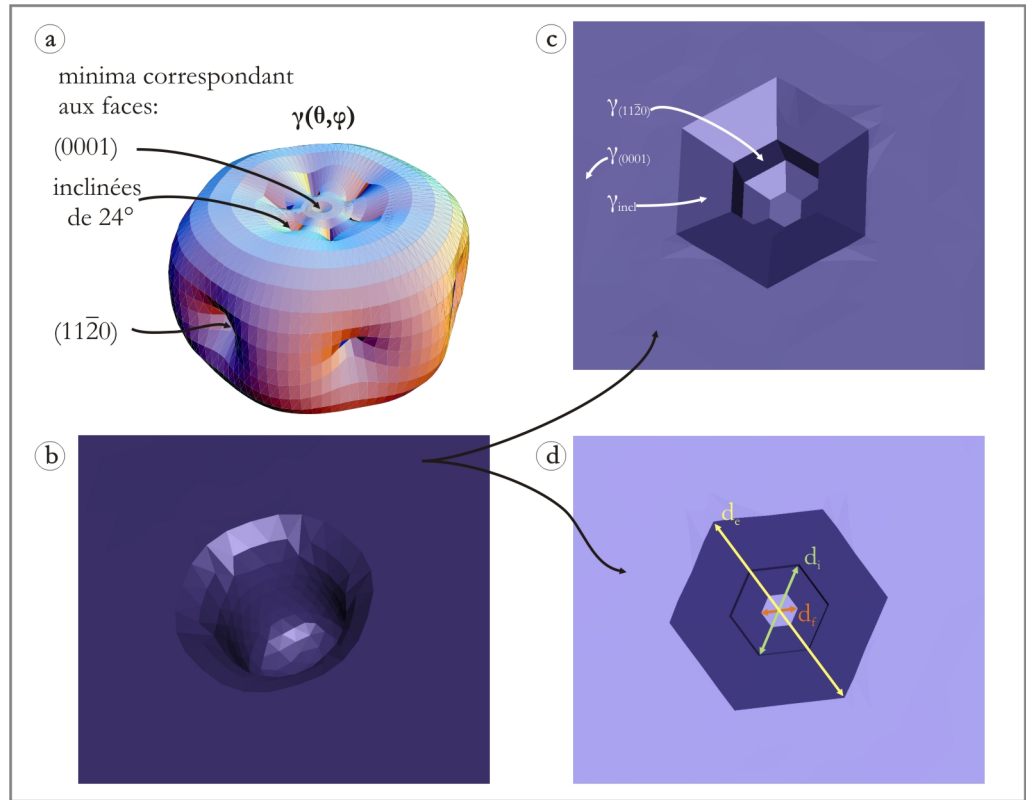


FIG. 4.16 – a) fonction  $\gamma(\theta, \varphi)$  possédant des minima dans les directions correspondant aux facettes observées sur les pores après érosion - b) forme de départ représentant un trou arrondi - c) forme d'équilibre - d) forme d'équilibre vue de dessus.

au fond des trous. Ces facettes n'ont jamais pu être observées du fait l'érosion non-stoichiométrique au fond des pores (chap. 4.2.1). Leur présence permettrait de mesurer une autre grandeur ( $d_f$ ), donnant ainsi accès à la mesure de deux rapports constant, ( $d_i/d_e$ ) et ( $d_i/d_f$ ). Ceux-ci sont proportionnels aux rapports des énergies des diverses interfaces :

$$\frac{\gamma_{(0001)}}{\gamma_{(11\bar{2}0)}} \propto f_1 \left( \frac{d_i}{d_e}, \frac{d_i}{d_f} \right)$$

$$\frac{\gamma_{(0001)}}{\gamma_{incl}} \propto f_2 \left( \frac{d_i}{d_e}, \frac{d_i}{d_f} \right)$$

Ces simulations sont des préliminaires à l'étude de la croissance contrôlée sur ces surfaces à dépressions, permettant à terme d'envisager une croissance sélective en fonction des facettes considérées.

## 4.5. Conclusions

Nous avons montré la possibilité de créer par des méthodes massivement parallèle, des réseaux de nano-canaux très verticaux sur des aires de plusieurs  $\text{cm}^2$ . La méthode liée aux plots de Pt permet d'abaisser la température d'érosion de  $1800^\circ\text{C}$  à  $800^\circ\text{C}$ , elle est par conséquent plus souple d'un point de vue technologique. La densité des motifs montrés ici est de l'ordre de  $5\text{GB.in}^{-2}$ , cette densité est directement liée à celle des membranes d'alumine utilisées. Dans les cas illustrés dans ce chapitre nous avons utilisé des membranes dont le diamètre des pores était d'environ  $180\text{nm}$  (densité  $3\text{GB.in}^{-2}$ ) pour les polydomaines et  $100\text{nm}$  (densité  $7,5\text{GB.in}^{-2}$ ) pour les monodomaines. Il est possible d'obtenir des membranes avec des densités de l'ordre de  $500\text{GB.in}^{-2}$ , leur motif est transférable aux surfaces de SiC, à la condition de pouvoir créer des membranes suffisamment minces, tant pour le dépôt que pour la gravure, et résistantes à la gravure (protection par une couche superficielle de nickel par exemple).

Deux applications sont envisagées aux réseaux de nano-pores sur les surfaces de carbure de silicium. L'une en biologie où les pores servent de nano-réservoirs, l'autre en électronique de spin où les membranes de SiC poreuses servent d'amplificateur d'électrons.

Les membranes poreuses de SiC ont pour but d'être intégrés dans un dispositif de filtre à spin. Des couches Au/Co/Au permettent de sélectionner en spin un flux d'électrons incident, les couches de SiC poreuse permettent d'amplifier le signal transmis

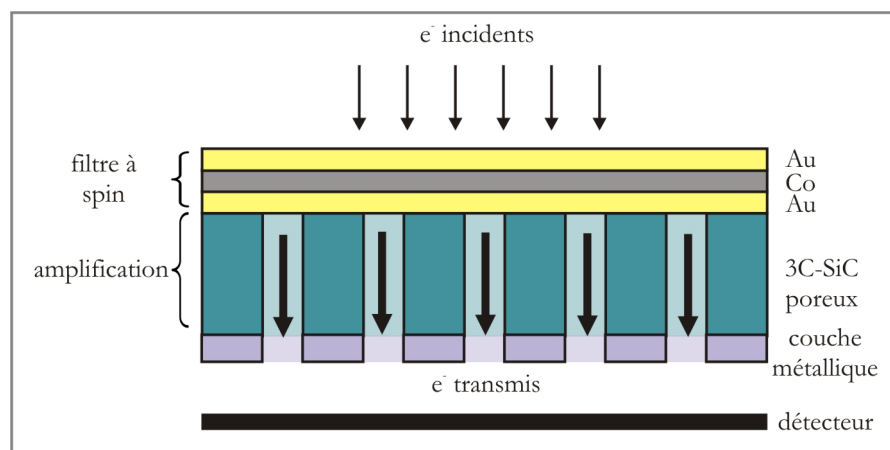


FIG. 4.17 – *Dispositif de filtre à spin. Les électrons incidents sont filtrés en spin par une couche Au/Co/Au, puis amplifiés par réémission d'électrons secondaires dans une membrane de SiC poreuse, et le signal transmis est récupéré dans une couche métallique.*

par émission d'électrons secondaires (fig. 4.17), à la façon d'un channeltron, le signal transmis est récupéré dans une couche métallique.

Les réseaux de pores du SiC seront utilisés comme nano-réservoirs dans le cadre l'action Concertée "Nanosciences-Nanotechnologies" NN 206. Les substrats texturés servent de supports aux membranes cellulaires dans lesquelles sont incrustées les protéines. Celles-ci ont un intérêt pour la biologie car 25% des gènes codent pour ces protéines qui permettent l'échange d'agents chimiques entre l'extérieur et l'intérieur de la cellule vivante. La conformation de ces protéines est étudiée à l'Institut Curie par AFM en fonction des concentrations des espèces chimiques qui peuvent ainsi être différentes de part et d'autre de la membrane (fig. 4.18).

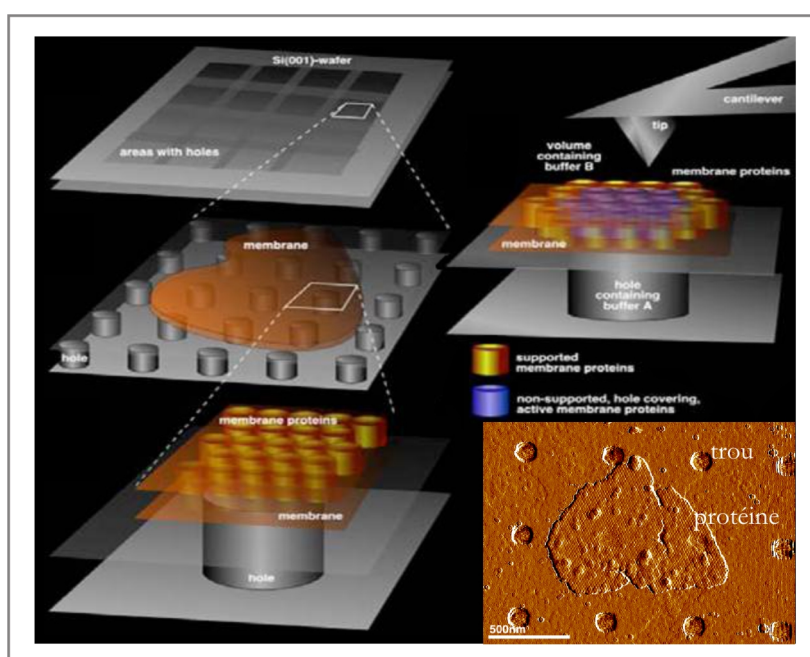


FIG. 4.18 – Etude des protéines membranaires par AFM. Les protéines sont disposées sur un réseau de trous (ici dans Si), les pores étant remplis de liquide intracellulaire. Le tout est plongé dans du liquide extra-cellulaire puis imagé in-situ par AFM.

---

## Conclusion

---

*"Il en est de l'éloignement comme de l'avenir. Un horizon mystérieux, sans bornes, s'ouvre devant nous. Nous y plongeons avidement nos regards, notre pensée. Tourmentés d'une vague inquiétude, en proie à d'ardents désirs, nous brûlons d'aborder des régions inconnues, où nous plaçons le séjour d'une félicité imaginaire. Y sommes-nous entrés ? L'avenir est-il devenu le présent ?..."*

GOETHE. *Les souffrances du Jeune Werther*, Le 21 juin.  
(Trad : Henri de la B...)

Dans cette thèse, plusieurs voies ont été explorées pour créer spontanément des collections organisées de nano-objets identiques sur de grandes échelles, et sur plusieurs type de surfaces. Les surfaces ainsi fonctionnalisées ont pour vocation d'être utilisées pour des études dans le domaine de la recherche fondamentale et dans le domaine pratique.

L'idée de fond ici est de coupler les aspects naturels ("bottom-up") et artificiels ("top-down") de la texturation des surfaces pour obtenir des structures parfaitement organisées sur des échelles de plusieurs  $\text{cm}^2$ . D'un point de vue purement naturel, les surfaces vicinales possèdent des motifs réguliers uni-dimensionnels sur des échelles n'excédant pas quelques  $\mu\text{m}^2$ . Une assistance technologique (nano-imprint, réorganisation des marches autour d'un réseau de pores...) permet d'obtenir des surfaces idéalement structurées sur des échelles de plusieurs  $\text{cm}^2$ .

Dans le cas des surfaces de silicium, les propriétés cristallographiques intrinsèques du matériau permettent d'obtenir une réorganisation morphologique des surfaces. Celles-ci servent alors de gabarits pour la croissance auto-organisée de nanostructures métalliques et magnétiques. En optimisant le paramètres de croissance il est possible d'obtenir des densités supérieures à  $100\text{Gb.in}^{-2}$ . Dans le cas des surfaces de carbure de silicium, c'est

---

le motif d'une membrane d'alumine poreuse qui est transféré à la surface. Le réseau de pores des membranes est quasi auto-organisé lors de la croissance électrochimique de l'alumine. La densité de nano-pores obtenue sur les surfaces de SiC est alors directement liée aux densités atteintes dans les membranes d'alumine poreuse, pouvant aller jusqu'à  $500\text{Gb.in}^{-2}$ .

Les techniques développées sur les deux types de surfaces sont transposables l'une à l'autre. Les réseaux poreux des membranes d'alumine peuvent être transférés aux surfaces de silicium, afin de créer des réseaux bidimensionnels de paquets de marches, servant alors de gabarits pour la croissance, ou la croissance peut être réalisée sur les surfaces (vicinales ou texturées) de carbure de silicium.

On peut même envisager des types de croissance plus complexes, utilisant non seulement le réseau de marches comme point d'ancrage pour les nano-objets, mais aussi la morphologie particulière qu'adoptent les pores sous érosion hydrogène. Cette étude a été initiée par des simulation numériques de la forme d'équilibre des pores dans le SiC, dans le but d'obtenir les différentes énergies d'interface intervenant dans le problème, et de réaliser des croissances sélectives (3D ou 2D) en fonction des facettes considérées.

Pour la suite, une utilisation plus systématique des membranes d'alumine poreuses semble prometteuse. En se servant de ces membranes comme masque de dépôt, la texturation préalable du substrat n'est plus nécessaire, puisque le masque possède déjà un motif organisé. Les possibilités sont alors très vastes, on peut par exemple imbriquer des réseaux de plots de divers matériaux par des déplacements fins et contrôlés de la membrane, ou envisager la croissance de plots multi-matériaux. En choisissant judicieusement les matériaux selon leurs énergies d'interface, leurs propriétés de miscibilité, les paramètres de croissance et les effets de taille des nanostructures, les plots pourraient alors posséder des formes originales et variées, comme de structures coeur-coquille, superposées, adjacentes, en champignon, mélangée...

En présentant un aspect fondamental (croissance, structure), un aspect appliqué (procédés massivement parallèles, fonctionnalisation), et en s'intéressant aux domaines de la physique, de la chimie et de la biologie, cette thèse s'inscrit clairement dans le cadre des nanosciences. Ici la croissance cristalline, la gravure physico-chimique, la catalyse et l'électrochimie sont mises au service du magnétisme, de l'électronique de spin et de l'étude des membranes cellulaires. A l'inverse de ce dernier point, l'étude et l'utilisation de la matière vivante, principalement de ses facultés d'auto-organisation pourrait ouvrir de nouvelles perspectives dans la réalisation de nano-structures auto-organisées.

## ANNEXE A

---

### Distances interplans de Au, Si et des siliciures d'or

---

Dans cette annexe figurent les distances interréticulaires de l'or, du silicium et des siliciures d'or recensés dans la littérature [3.1](#). Les distances sont données pour toutes les combinaisons des  $h,k$  et  $l$  variant entre  $-3$  et  $+3$ . Les distances et les plans surlignés en violet, bleu et vert correspondent respectivement aux distances mesurées dans les îlots (a et b), (c) et (d) des figures [3.21](#) et [3.22](#), en incluant les marges d'erreur. Les distances surlignées en rouge correspondent à l'étude de l'îlot présenté sur la figure [3.25](#).

$Au_{0.75}Si_{0.25}$	$Au_3Si_2$	$Au_3Si$	$Au_2Si$	$Au_2Si$	$Au_2Si_{1-1}$	$Au_2Si_{1-2}$	Au	Si
$d_{hkl}$ (Å)	$d_{hkl}$ (Å)	$d_{hkl}$ (Å)	$d_{hkl}$ (Å)	$d_{hkl}$ (Å)	$d_{hkl}$ (Å)	$d_{hkl}$ (Å)	$d_{hkl}$ (Å)	$d_{hkl}$ (Å)
9.600	15.459	11.160	5.554	6.750	9.121	9.710	4.079	5.429
(010)	(-110)	(001)	(010)	(001)	(-110)	(010)	(010)	(010)
(100)	(010)	(100)	(001)	(010)	(010)	(010)	(001)	(001)
(0-11)	(100)	(-101)	3.927	4.773	(100)	(-110)	(0-11)	(-110)
(-101)	(002)	(0-11)	(-101)	(-101)	(-101)	(110)	(110)	(-101)
(-110)	(-101)	(010)	(-110)	(010)	(0-11)	(-101)	(0-11)	(0-11)
(011)	(-111)	(0-11)	(010)	(010)	(-111)	(-101)	(-101)	(010)
(011)	(1-11)	(011)	(011)	(011)	(1-11)	(011)	(110)	(110)
(011)	(1-11)	(021)	(110)	(110)	(011)	(011)	(-110)	(011)
5.543	4.529	4.542	3.207	3.897	(001)	4.855	2.355	3.134
(-111)	(11-1)	(-102)	(-111)	(11-1)	(002)	(002)	(-111)	(-111)
(111)	(111)	(-110)	(1-11)	(-111)	(0-12)	4.574	(-111)	(1-11)
(11-1)	(-111)	(-110)	(11-1)	(-111)	(-112)	(111)	(1-11)	(1-11)
(1-11)	(1-11)	(1-11)	(111)	(1-11)	(-112)	(-111)	(111)	(111)
(200)	(002)	(11-1)	(002)	(002)	(1-12)	(1-11)	(020)	(002)
(002)	(-102)	(111)	(002)	(200)	(1-12)	(2-10)	(002)	(200)
(020)	(102)	(111)	(200)	(020)	(102)	(210)	(200)	(020)
4.293	3.508	3.935	2.484	3.019	(2-10)	3.995	1.824	2.428
(012)	(012)	(0-12)	(012)	(2-10)	(-120)	(201)	(0-12)	(120)
(120)	(-120)	(012)	(-102)	(02-1)	(2-10)	(020)	(201)	(201)
(02-1)	(-120)	(003)	(012)	(02-1)	(2-10)	(020)	(021)	(02-1)
(210)	(110)	(010)	(201)	(120)	(110)	(-120)	(021)	(2-10)
(2-10)	(-121)	(010)	(012)	(012)	(-12-1)	(120)	(02-1)	(012)
(20-1)	(2-11)	(-1-12)	(120)	(-120)	(-121)	(2-11)	(20-1)	(-120)
(-120)	(-211)	(-112)	(-120)	(-120)	(11-1)	(-211)	(102)	(-102)
(201)	(-12-1)	(1-12)	(-120)	(102)	(2-11)	(211)	(-120)	(102)
(0-12)	(111)	(112)	(-120)	(-102)	(111)	(002)	(120)	(210)
(021)	(210)	(-103)	(021)	(210)	(-220)	(02-1)	(-102)	(20-1)
(-102)	(-103)	(103)	(02-1)	(0-12)	(3185	(021)	(210)	(021)
3.919	4.352	3.202	2.267	2.756	(002)	3.305	1.665	2.216
(-211)	(1-13)	(-12-1)	(21-1)	(-1-12)	(200)	(-102)	(112)	(-1-12)
(12-1)	(-113)	(202)	(12-1)	(121)	(003)	(102)	(21-1)	(112)
(-1-12)	(0-13)	(2-10)	(-121)	(21-1)	(021)	(300)	(12-1)	(21-1)
(21-1)	(013)	(210)	(-112)	(-12-1)	(2-21)	(012)	(12-1)	(1-12)
(1-12)	(103)	(0-13)	(-211)	(1-12)	(-221)	(0-12)	(-211)	(-112)
(-121)	(-220)	(013)	(-211)	(-211)	(02-1)	(12-1)	(-12-1)	(-12-1)
(2-11)	(020)	(-211)	(-1-12)	(211)	(201)	(-12-1)	(-1-12)	(2-11)
(-112)	(200)	(2-11)	(1-12)	(-112)	(20-1)	(-121)	(-121)	(-211)
(-12-1)	(-121)	(21-1)	(-12-1)	(1-12)	(1-22)	(121)	(1-12)	(121)
(211)	(1-22)	(211)	(121)	(12-1)	(-122)	(-1-12)	(1-12)	(12-1)
(112)	(112)	(-1-13)	(211)	(112)	(-1-12)	(-122)	(211)	(12-1)
(-202)	(-112)	(1-13)	(-202)	(-202)	(-1-12)	(-220)	(-220)	(-202)
(0-22)	(-1-12)	(113)	(-220)	(022)	(212)	(3012	(220)	(0-22)
(-220)	(-221)	(020)	(0-22)	(-220)	(-113)	(-220)	(0-22)	(-220)
(202)	(2-21)	(212)	(202)	(202)	(0-13)	(3-10)	(-202)	(202)
(022)	(02-1)	(21-2)	(220)	(-202)	(013)	(310)	(202)	(022)







---

## Publications liées à ce travail

---

E. MOYEN, M. MACÉ, G. AGNUS, T. MAROUTIAN, B. BARTENLIAN, P. BEAUVILLAIN, W. WULFHEKEL, AND M. HANBÜCKEN, *Self-aligned Au-silicide nano-particles : a functionalised template for the ordered growth of dense magnetic nano-dots*. Appl. Phys. Lett., *A soumettre*.

E. MOYEN, W. WULFHEKEL, WOO LEE, A. LEYCURAS, K. NIELSCH, U. GÖSELE, AND M. HANBÜCKEN, *Etching nanoholes in silicon carbide using catalytic platinum nanoparticles*. Appl. Phys. A, **84**, pp. 369, 2006.

W. LEE, E. MOYEN, W. WULFHEKEL, A. LEYCURAS, K. NIELSCH, U. GÖSELE, AND M. HANBÜCKEN, *Vertical nano-patterning of 6H-SiC(0001) surfaces using metal nanotube membrane lithography*. Appl. Phys. A, **83** pp. 361, 2006.

A. ROTA, A. MARTINEZ-GIL, G. AGNUS, E. MOYEN, T. MAROUTIAN B. BARTENLIAN, R. MÉGY, M. HANBÜCKEN, AND P. BEAUVILLAIN, *Au island growth on a Si(111) vicinal surface*. Surf. Sci., **600** pp. 1207, 2006.

A. MARTINEZ-GIL, A. ROTA, T. MAROUTIAN, B. BARTENLIAN, P. BEAUVILLAIN, E. MOYEN, AND M. HANBÜCKEN, *Nano-patterned Silicon Surfaces for the Self-Organised Growth of metallic Nanostructures*. Superlattices and Microstructures, **36**, pp. 235, 2004.

---

## Références

---

- [1] H. ROHRER. *The nanoworld : Chances and challenges*. Proc. of Intl. Conf. on Nanophase Chemistry, 1995. [1](#)
- [2] J.N. STRANSKI AND L. KRASTANOV. *Theory of orientation separation of ionic crystals*. Ber. Akad. Wiss. Wien, **146**, pp. 797, 1938. [1](#), [14](#)
- [3] M. VOLMER AND A. WEBER. Z. Phys. Chem., **119**, pp. 227, 1926. [1](#), [14](#)
- [4] C. PETIT, A. TALEB, AND M.P. PILENI. *Cobalt nanosized particles organized in a 2d superlattice : Synthesis, characterization, and magnetic properties*. J. Phys. Chem. B, **103**, pp. 1805–1810, 1999. [2](#)
- [5] N. WEISS, T. CREN, M. EPPLE, S. RUSPONI, G. BAUDOT, S. ROHART, A. TEJEDA, V. REPAIN, S. ROUSSET, P. OHRESSER, F. SCHEURER, P. BENCOK, AND H. BRUNE. *Uniform magnetic properties for an ultrahigh-density lattice of noninteracting co nanostructures*. Phys. Rev. Lett., **95**, pp. 157204–1–4, 2005. [2](#), [18](#)
- [6] X.Y. ZHANG, G.H. WEN, Y.F. CHAN, R.K. ZHENG, X.X. ZHANG, AND N. WANG. *Fabrication and magnetic properties of ultrathin fe nanowire arrays*. Appl. Phys. Lett., **83**, pp. 3341–3343, 2003. [2](#)
- [7] J.Y. VEUILLEN, J. DERRIEN, P.A. BADOZ, E. ROSENCHER, AND C. D’ANTERROCHES. *Co/si(111) interface : formation of an initial  $\text{cosi}_2$  phase at room temperature*. Appl. Phys. Lett., **51**, pp. 1448–1450, 1987. [3](#)
- [8] H. OKAMOTO AND T.B. MASSALSKI. *The au-si (gold-silicon) system*. Bull. Alloy Phase Diagram, **4**, pp. 190–198, 1983. [3](#), [64](#)

- [9] S. MATTHIAS AND F. MÜLLER. *Asymmetric pores in a silicon membrane acting as massively parallel brownian ratchets*. Nature, **424**, pp. 53–57, 2003. [3](#), [77](#)
- [10] M. MYNBAEVA, A. TITKOV, A. KRYGANOVSKII, V. RATNIKOV, K. MYNBAEV, H. HUHTINENA, R. LAIHO, AND V. DMITRIEV. *Structural characterization and strain relaxation in porous gan layers*. Appl. Phys. Lett., **76**, pp. 1113–1115, 2000. [3](#), [77](#)
- [11] P. SCHMUKI, D. J. LOCKWOOD, H. J. LABBÉ, AND J. W. FRASER. *Visible photoluminescence from porous gaas*. Appl. Phys. Lett., **69**, pp. 1620–1622, 1996. [3](#), [77](#)
- [12] M. KATSUNO, N. OHTANI, J. TAKAHASHI, H. YASHIRO, AND M. KANAYA. *Mechanism of molten koh etching of sic single crystals : Comparative study with thermal oxidation*. Jpn J. Appl. Phys., **38**, pp. 4661–4665, 1999. [3](#), [77](#), [84](#)
- [13] Y. SHISHKIN, Y. KE, R.P. DEVATY, AND W.J. CHOYKE. *Fabrication and morphology of porous p-type sic*. J. Appl. Phys., **97**, pp. 044908.1–044908.5, 2005. [3](#), [77](#)
- [14] A. PIMPINELLI AND J. VILLAIN. *Physics of crystal growth*. Aléa Saclay, 1998. [5](#), [10](#), [42](#)
- [15] H.C. JEONG AND E.D. WILLIAMS. *Steps on surfaces : experiment and theory*. Surf. Sci. Rep., **34**, pp. 171–294, 1999. [5](#), [12](#)
- [16] H. BRUNE. *Microscopic view of epitaxial metal growth : nucleation and aggregation*. Surf. Sci. Rep., **31**, pp. 121–229, 1998. [5](#), [15](#), [16](#)
- [17] J.A. VENABLES, G.D.T. SPILLER, AND M. HANBÜCKEN. *Nucleation and growth of thin films*. Rep. Prog. Phys., **47**, pp. 399–459, 1984. [5](#), [14](#), [16](#)
- [18] J.W. EVANS, P.A. THIEL, AND M.C. BARTELT. *Morphological evolution during epitaxial thin film growth : Formation of 2d islands and 3d mounds*. Surf. Sci. Rep., **61**, pp. 1–128, 2006. [5](#)
- [19] F. ERCOLESSI, E. TOSATTI, AND M. PARINELLO. *Au(100) surface reconstruction*. Phys. Rev. Lett., **57**, pp. 719–722, 1986. [6](#)
- [20] U. STARKE, J. SCHARDT, J. BERNHARDT, M. FRANKE, AND K. HEINZ. *Stacking transformation from hexagonal to cubic sic induced by surface reconstruction : A seed for heterostructure growth*. Phys. Rev. Lett., **82**, pp. 2107–2110, 1999. [7](#), [80](#)

- [21] U. HARTEN, A.M. LAHEE, J.P. TOENNIES, AND CH. WÖLL. *Observation of a soliton reconstruction of au(111) by high-resolution helium-atom diffraction.* Phys. Rev. Lett., **54**, pp. 2619–2622, 1985. [7](#)
- [22] E. MOYEN. Etude par microscopie et spectroscopie tunnel basse température du confinement électronique sur une surface d’or (111). Master’s thesis, Université Henri Poincaré Nancy I, 2003. [7](#)
- [23] C. HERRING. *Some theorems on the free energies of crystal surfaces.* Phys. Rev. B, **82**, pp. 87–93, 1951. [10](#)
- [24] G. WULFF. *Zur frage des geschwindigkeit des wachstums und der auflösung der krystallflächen.* Z. Krystallogr. Mineral., **34**, pp. 449–530, 1901. [10](#)
- [25] E.J. TAYLOR. *Existence and structure of solutions to a class of nonelliptic variational problems.* Symp. Mathem., **14**, pp. 499, 1974. [10](#)
- [26] C.R. HENRY. *Morphology of supported nanoparticles.* Prog. Surf. Sci., **80**, pp. 92–116, 2005. [10](#)
- [27] S.T. CHUI AND J.D. WEEKS. *Phase transition in the two-dimensional coulomb gas, and the interfacial roughening transition.* Phys. Rev. B, **14**, pp. 4978–4982, 1976. [11](#)
- [28] J. LAPUJOLADE. *The roughening of metal surfaces.* Surf. Sci. Rep., **20**, pp. 195–249, 1994. [11](#)
- [29] R.C. NELSON, T.L. EINSTEIN, S.V. KHARE, AND P.J. ROUS. *Energies of steps, kinks, and defects on ag(100) and ag(111) using the embedded atom method, and some consequences.* Surf. Sci., **295**, pp. 462–484, 1993. [12](#)
- [30] E.D. WILLIAMS AND N.C. BARTELT. *Thermodynamics of surface morphology.* Science, **251**, pp. 393–400, 1991. [12](#)
- [31] K.H. LAU AND W. KOHN. *Elastic interaction of two atoms adsorbed on a solid surface.* Surf. Sci., **65**, pp. 607–618, 1977. [13](#)
- [32] M.D. THOMPSON AND H.B. HUNTINGTON. *Adatom binding at the surface ledges of a jellium metal.* Surf. Sci., **116**, pp. 522–538, 1982. [13](#)
- [33] M.E. FISHER AND D.S. FISHER. *Wall wandering and the dimensionality dependence of the commensurate-incommensurate transition.* Phys. Rev. B, **25**, pp. 3192–3198, 1982. [13](#)
- [34] A.C. REDFIELD AND A. ZANGWILL. *Attractive interactions between steps.* Phys. Rev. B, **46**, pp. 4289–4291, 1992. [13](#)

- [35] D. KANDEL AND J.D. WEEKS. *Step bunching as a chaotic pattern formation process*. Phys. Rev. Lett., **69**, pp. 3758–3761, 1992. [13](#)
- [36] A.V. LATYSEV, A.L. ASEEV, A.B. KRASILNIKOV, AND S.I. STENIN. *Transformations on clean si(111) stepped surfaces during sublimation*. Surf. Sci., **213**, pp. 157–169, 1989. [13](#)
- [37] S. STOYANOV. *Electromigration induced step bunching on si surfaces - how it depend on the temperature and heating current direction ?* Jap. J. Appl. Phys., **30**, pp. 1–6, 1991. [13](#)
- [38] A. BARTOLINI, F. ECROLESSI, AND E. TOSATTI. *"magic" vicinal surfaces stabilized by reconstruction*. Phys. Rev. Lett., **63**, pp. 872–875, 1989. [13](#)
- [39] H.C. JEONG AND J.D. WEEKS. *Two-dimensional dynamical model for step bunching and pattern formation induced by surface reconstruction*. Phys. Rev. B, **57**, pp. 3939–3948, 1998. [13](#)
- [40] E. BAUER. *Epitaxy of metals on metals*. Appl. of Surf. Sci, **11**, pp. 479–494, 1982. [14](#)
- [41] F.C. FRANK AND J.H. VAN DER MERVWE. *One dimensionnal dislocations*. Proc. R. Soc. A, **198**, pp. 205, 1949. [14](#)
- [42] U. KÜRPICK, A. KARA, AND T.S. RAHMAN. *Role of lattice vibrations in adatom diffusion*. Phys. Rev. Lett., **78**, pp. 1086–1089, 1997. [16](#)
- [43] J.A. VENABLES. *Rate equation approaches to thin film nucleation kinetics*. Phil. Mag., **17**, pp. 697, 1973. [16](#)
- [44] S. STOYANOV AND D. KASHCHIEV. *Thin film nucleation and growth theories : a confrontation with experiment*. Current Topics in Material Science, **7**, pp. 69, 1981. [16](#)
- [45] W. OSTWALD. Z. Phys. Chem., **34**, pp. 495, 1900. [17](#)
- [46] P. GAMBARDILLA, M. BLANC, H. BRUNE, K. KUHNKE, AND K. KERN. *One-dimensional metal chains on pt vicinal surfaces*. Phys. Rev. B, **61**, pp. 2254–2262, 2000. [18](#)
- [47] H. ELLMER, V. REPAIN, M. SOTTO, AND S. ROUSSET. *Pre-structured metallic template for the growth of ordered, square-based nanodots*. Surf. Sci., **511**, pp. 183–189, 2002. [18](#)

- [48] F. LEROY, J. EYMERY, P. GENTILE, AND F. FOURNEL. *Ordering of ge quantum dots with buried si dislocation network*. Appl. Phys. Lett., **80**, pp. 3078–3080, 2002. 18
- [49] A. KRAUS, H. NEDDERMEYER, W. WULFHEKEL, D. SANDER, T. MAROUTIAN, F. DULOT, A. MARTINEZ-GIL, AND M. HANBÜCKEN. *Compariso of structural re-organisations observed on pre-patterned vicinal si(111) and si(100) surfaces during heat treatment*. Appl. Surf. Sci., **234**, pp. 307–312, 2004. 18, 75
- [50] Y. HOMMA, P. FINNIE, AND T. OGINO. *Aligned island formation using an array of step bands and holes on si(111)*. Appl. Phys. Lett., **74**, pp. 815–817, 1999. 18, 40, 54, 75
- [51] Y. HOMMA, P. FINNIE, T. OGINO, H. NODA, AND T. URISU. *Aligned island formation using step-band networks on si(111)*. J. Appl. Phys., **86**, pp. 3083–3088, 1999. 18, 40, 54, 75
- [52] [http ://www.omicron.de](http://www.omicron.de). 19
- [53] G. BINNING, H. ROHRER, CH. GERBER, AND E. WEIBEL. *Surface studies by scanning tunneling microscopy*. Phys. Rev. Lett., **49**, pp. 57–61, 1982. 21
- [54] M. LAHMANI, C. CLAIRE, AND P. HOUDY. *Les nanosciences, nanotechnologie et nanophysique*. Belin, 2004. 21, 75
- [55] C. COHEN-TANNOUDJI, B. DUI, AND F. LALOË. *Mécanique Quantique I*. Hermann, 1973. 21
- [56] J.G. SIMMONS. *Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film*. J. Appl. Phys., **34**, pp. 1793–1803, 1963. 22
- [57] J. TERSOFF AND D.R. HAMANN. *Theory and application for the scanning tunnelling microscope*. Phys. Rev. Lett., **50**, pp. 1998–2001, 1983. 23
- [58] H. NEDDERMEYER. *Scanning tunnelling microscopy of semi-conductor surfaces*. Rep. Prog. Phys., **59**, pp. 701–770, 1996. 24, 44
- [59] B. VOIGTLÄNDER, T. WEBER, P. SMILAUER, AND D.E. WOLF. *Transition from island growth to step-flow growth for si/si(100) epitaxy*. Phys. Rev. Lett., **78**, pp. 2164–2167, 1997. 26
- [60] J.P. EBERHART. *Analyse structurale et chimique des matériaux*. Dunod, 1989. 30, 47



- [61] C. COHEN-TANNOUDJI, B. DUI, AND F. LALOË. *Mécanique Quantique II*. Hermann, 1973. [33](#)
- [62] A. LEYCURAS. *Growth of cvd thin films and thick lpe 3c-sic in a specially designed reactor*. Mater. Sci. Forum, **241**, pp. 338–342, 2000. [34](#), [93](#)
- [63] M. MARTIN-GONZALEZ, A.L. PRIETO, R. GRONSKY, T. SANDS, AND A.M. STACY. *High-density 40nm diameter sb-rich  $bi_{2-x}sb_xte_3$  nanowire arrays*. Adv. Mat., **15**, pp. 1003–1006, 2003. [35](#)
- [64] K. NIELSCH, R.B. WEHRSPHON, J. BARTHEL, J. KIRSCHNER, AND U. GÖSELE. *Hexagonally ordered 100 nm period nickel nanowire arrays*. Appl. Phys. Lett., **79**, pp. 1360–1362, 2001. [35](#)
- [65] H. MASUDA, K. YASUI, AND K. NISHIO. *Fabrication of ordered arrays of multiple nanodots using anodic porous alumina as an evaporation mask*. Adv. Mat., **12**, pp. 1031–1033, 2000. [35](#)
- [66] W. LEE, E. MOYEN, W. WULFHEKEL, A. LEYCURAS, K. NIELSCH, U. GÖSELE, AND M. HANBÜCKEN. *Vertical nanopatterning of 6h-sic(0001) surfaces using gold-metal nanotube membrane lithography*. Appl. Phys. A, **83**, pp. 361–363, 2006. [35](#)
- [67] E. MOYEN, W. WULFHEKEL, W. LEE, A. LEYCURAS, K. NIELSCH, U. GÖSELE, AND M. HANBÜCKEN. *Etching nanoholes in silicon carbide using catalytic platinum nanoparticles*. Appl. Phys. A, **84**, pp. 369–371, 2006. [35](#)
- [68] O. JESSENSKY, F. MÜLLER, AND U. GÖSELE. *Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina*. Appl. Phys. Lett., **72**, pp. 1173–1175, 1998. [36](#)
- [69] W. LEE, M. ALEXE, K. NIELSCH, AND U. GÖSELE. *Metal membranes with hierarchically organized naotube arrays*. Chem. Mater., **17**, pp. 3325–3327, 2005. [38](#)
- [70] H. ASOH, K. NISHIO, M. NAKAO, T. TAMAMURA, AND H. MASUDA. *Conditions for fabrication of ideally ordered anodic porous alumina using pretextured al*. J. Electro. Soc., **148**, pp. B152–B156, 2001. [39](#)
- [71] W. LEE, R. JI, C.A. ROSS, U. GÖSELE, AND K. NIELSCH. *Wafer-scale ni imprint stamps for porous alumina membranes based on interference lithography*. Small, **2**, pp. 978–982, 2006. [39](#)

- [72] W. SWIECH, E. BAUER, AND M. MUNDSCHAU. *A low-energy electron microscopy study of the system  $si(111)$ -au*. Surf. Sci., **253**, pp. 283–296, 1991. [40](#)
- [73] A. KIRAKOSIAN, J.-L. LIN, D.Y. PETROVYKH, J.N. CRAIN, AND F.J. HIMPSEL. *Functionalization of silicon step arrays i : Au passivation of stepped  $si(111)$  templates*. J. Appl. Phys., **90**, pp. 3286–3290, 2001. [40](#), [53](#)
- [74] L. CALLIARI, M. SANCROTTI, AND L. BRAICOVICH. *Agglomeration at  $si/au$  interfaces : a study with spatially resolved augr line-shape spectroscopy*. Phys. Rev. B, **30**, pp. 4885–4887, 1984. [40](#), [73](#)
- [75] J.J. YEH, J. HWANG, K. BERTNESS, D.J. FRIEDMAN, R. CAO, AND I. LINDAU. *Growth of the room temperature  $au/si(111)$ -( $7\times 7$ ) interface*. Phys. Rev. Lett., **70**, pp. 3768–3771, 1993. [40](#), [73](#)
- [76] B. RESSEL, K.C. PRINCE, S. HEUN, AND Y. HOMMA. *Wetting of  $si$  surfaces by  $au$ - $si$  liquid alloys*. J. Appl. Phys., **93**, pp. 3886–3892, 2003. [41](#), [73](#)
- [77] Y. WAKAYAMA AND S.I. TANAKA. *Kinetics of surface droplet epitaxy and its application to fabrication of mushroom-shaped metil/ $si$  heterostructure on nanometer scale*. Surf. Sci., **420**, pp. 190–199, 1999. [41](#), [73](#)
- [78] A. ROTA, A. MARTINEZ-GIL, G. AGNUS, E. MOYEN, T. MAROUTIAN, B. BARTENLIAN, R. MÉGY, M. HANBÜCKEN, AND P. BEAUVILLAIN. *Au island growth on a  $si(111)$  vicinal surface*. Surf. Sci., **600**, pp. 1207–1212, 2006. [41](#), [44](#)
- [79] E. MOYEN, M. MACÉ, G. AGNUS, A. FLEURANCE, T. MAROUTIAN, B. BARTENLIAN, P. BEAUVILLAIN, W. WULFHEKEL, AND M. HANBÜCKEN. *Self-aligned  $au$ -silicide nanoparticles : a fonctionalized template for the ordered growth of dense magnetic nano-dots*. Appl. Phys. Lett., page soumis, 2007. [41](#)
- [80] K.C. PANDEY. *New  $\pi$ -bonded chain model for  $si(111)$ -( $2\times 1$ ) surface*. Phys. Rev. Lett., **47**, pp. 1913–1917, 1981. [42](#)
- [81] Y. MERA, T. HASHIZUME, K. MAEDA, AND T. SAKURAI. *Fi-stm investigation of the  $si(111)$   $2\times 1$  cleaved surface*. Ultramicroscopy, **42**, pp. 915–921, 1992. [42](#)
- [82] Y. SAKAMOTO AND J. KANAMORI. *Lattice gas model of  $si(111)$* . J. Phys. Soc. Jpn., **62**, pp. 563–572, 1993. [42](#)
- [83] K. TAKAYANAGI, Y. TANISHIRO, S. TAKAHASHI, AND M. TAKAHASHI. *Structure analysis of  $si(111)$ - $7\times 7$  reconstructed surface by transmission electron diffraction*. Surf. Sci., **164**, pp. 367–392, 1985. [42](#)

- [84] T. YAMAGUCHI. *Restricted role of experiments in real space determination of the  $si(111)7\times7$  reconstructed structure*. Phys. Rev. B, **32**, pp. 2356–2370, 1985. [43](#)
- [85] T. OGINO, H. HIBINO, AND K. PRABHAKARAN. *Fabrication of nanostructures on silicon surfaces on wafer scale by controlling self-organization processes*. J. Vac. Sci. Technol. B, **14**, pp. 4134–4139, 1996. [44](#)
- [86] E.D. WILLIAMS, R.J. PHANEUF, J. WEI, N.C. BARTELT, AND T.L. EINSTEIN. *Erratum to "thermodynamics and statistical mechanics of the faceting of stepped  $si(111)$ " [surface science 294 (1993) 219]*. Surf. Sci., **310**, pp. 451–452, 1994. [44](#)
- [87] J.L. GOLDBERG, X.-S. WANG, J. WEI, N.C. BARTELT, AND E.D. WILLIAMS. *Quantization of terrace widths on vicinal  $si(111)$* . J. Vac. Sci. Technol. A, **9**, pp. 1868–1873, 1991. [44](#)
- [88] F.K. MEN, FENG LIU, P.J. WANG, C.H. CHEN, D.L. CHENG, J.L. LIN, AND F.J. HIMPSEL. *Self-organized nanoscale pattern formation on vicinal  $si(111)$  surfaces via a two-stage faceting transition*. Phys. Rev. Lett., **88**, pp. 096105–1–096105–4, 2002. [44](#), [47](#)
- [89] K. YAGI, H. MINODA, AND M. DEGAWA. *Step bunching, step wandering and faceting : self-organization at  $si$  surfaces*. Surf. Sci. Rep., **43**, pp. 45–126, 2001. [45](#)
- [90] J.-L. LIN, D.Y. PETROVYKH, J. VIERNOW, F.K. MEN, D.J. SEO, AND F.J. HIMPSEL. *Formation of regular step arrays on  $si(111)7\times7$* . J. Appl. Phys., **84**, pp. 255–260, 1998. [47](#)
- [91] R. PLASS AND L.D. MARKS. *Submonolayer  $au$  on  $si(111)$  phase diagram*. Surf. Sci., **380**, pp. 497–506, 1997. [51](#)
- [92] D. GROZEA, E. BENGU, AND L.D. MARKS. *Surface phase diagram for the  $agge(111)$  and  $au-si(111)$  systems*. Surf. Sci., **461**, pp. 23–30, 2000. [51](#)
- [93] S. C. ERWIN. *Self-doping of gold chains on silicon : a new structural model for  $si(111)-(5\times2)-au$* . Phys. Rev. Lett., **91**, pp. 206101.1–206101.4, 2003. [51](#)
- [94] M. CHESTER AND T. GUSTAFSSON. *Structural study of the  $si(111)-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})r30^\circ-au$  surface using medium-energy ion scattering*. Phys. Rev. B, **42**, pp. 9233–9236, 1990. [51](#)
- [95] T. NAGAO, S. HASEGAWA, K. TSUCHIE, S. INO, C. VOGES, G. KLOS, H. PFNÜR, AND M. HENZLER. *Structural phase transitions of  $si(111)-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})r30^\circ-au$  : Phase transitions in domain-wall configurations*. Phys. Rev. B, **57**, pp. 10100–10109, 1998. [51](#)

- [96] A. SHIBATA, Y. KIMURA, AND K. TAKAYANAGI. *Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au growing on a  $7 \times 7$  surface*. Surf. Sci. Lett., **273**, pp. L430–L434, 1992. [53](#)
- [97] T. HASEGAWA, S. HOSAKA, AND S. HOSOKI. *In situ observation of gold adsorption onto si(111) $7 \times 7$  surface by scanning tunneling microscopy*. Jpn J. Appl. Phys., **31**, pp. L1492–L1494, 1992. [53](#)
- [98] H. HIBINO AND Y. WATANABE. *Arrangement of Au-Si alloy islands at atomic steps*. Surf. Sci. Lett., **588**, pp. L233–L238, 2005. [54](#)
- [99] L. SEEHOFFER, S. HUHS, G. FALKENBERG, AND R.L. JOHNSON. *Gold-induced faceting of si(111)*. Surf. Sci., **329**, pp. 157–166, 1995. [57](#)
- [100] R. HILD, C. SEIFERT, M. KAMMLER, F.-J. MEYER ZU HERINGDORF, M. HORN VON HOEGEN, R.A. ZHACHUK, AND B.Z. OLSHANETSKY. *Kinetics of Au induced faceting of vicinal si(111)*. Surf. Sci. Lett., **588**, pp. L233–L238, 2005. [57](#)
- [101] D. CHATAIN AND W.C. CARTER. *Epitaxy of Pb crystals on Cu*. J. Mat. Sci., **41**, pp. 7769–7774, 2006. [57](#)
- [102] O. BISI, C. CALANDRA, L. BRAICOVICH, I. ABBATI, G. ROSSI, I. LINDAU, AND W.E. SPICER. *Electronic properties of metal-rich Au-Si compounds and interfaces*. J. Phys. C : Solid State Phys., **15**, pp. 4707–4716, 1982. [64](#)
- [103] G.A. ANDERSEN, J.L. BESTAL, A.A. JOHNSON, AND P. PORT. *Eutectic decomposition in the gold-silicon system*. Mater. Sci. Eng., **7**, pp. 83–90, 1971. [64](#), [65](#)
- [104] G. MARCAL, P. MANGIN, AND C. JANOT. Phil. Mag. B, **42**, pp. 81–94, 1980. [64](#)
- [105] JOINT COMMITTEE FOR POWDER DIFFRACTION STUDIES (JCPDS). *Card number*. **26-726**. [65](#)
- [106] B.Y. TSAUR AND J.W. MAYER. Phil. Mag. A, **43**, pp. 345, 1981. [65](#)
- [107] JOINT COMMITTEE FOR POWDER DIFFRACTION STUDIES (JCPDS). *Card number*. **26-725**. [65](#)
- [108] C. SURYANARAYANA AND T.R. ANANTHARAMAN. *On the crystal structure of a non-equilibrium phase in the gold-silicon system*. Mater. Sci. Eng., **13**, pp. 73–81, 1974. [65](#)
- [109] JOINT COMMITTEE FOR POWDER DIFFRACTION STUDIES (JCPDS). *Card number*. **26-724**. [65](#)

- 
- [110] H.L. LUO, W. KLEMENT JR., AND T.R. ANANTHARAMAN. Trans. Indian Inst. Met., **18**, pp. 214–218, 1965. [65](#)
- [111] JOINT COMMITTEE FOR POWDER DIFFRACTION STUDIES (JCPDS). *Card number*. **26-723**. [65](#)
- [112] JOINT COMMITTEE FOR POWDER DIFFRACTION STUDIES (JCPDS). *Card number*. **24-463**. [65](#)
- [113] JOINT COMMITTEE FOR POWDER DIFFRACTION STUDIES (JCPDS). *Card number*. **39-0735**. [65](#)
- [114] M. VON ALLMEN, S.S. LAU, M. MÄENPÄÄ, AND B.Y. TSAUR. *Phase transformation in laser-irradiated au-si tin films*. Appl. Phys. Lett., **36**, pp. 205–207, 1980. [65](#), [71](#)
- [115] F.H. BAUMANN AND W. SCHRÖTER. *Precipitation of gold into metastable gold silicide in silicon*. Phys. Rev. Lett., **43**, pp. 6510–6519, 1991. [65](#)
- [116] A.K. GREEN AND E. BAUER. *Formation, structure, and orientation of gold silicide on gold surfaces*. J. Appl. Phys., **47**, pp. 1284–1291, 1976. [64](#)
- [117] N.G. DHERE AND C.A. LOURAL. *Metastable structures in au-si thin films*. Thin Solid Films, **81**, pp. 213–223, 1981. [64](#), [66](#)
- [118] J.S. WU, Y.F. CHEN, S. DHARA, C.T. WU, K.H. CHEN, AND L.C. CHEN. *Interface energy of au<sub>7</sub>si grown in te interfacial layer of truncated hexagonal dipyramidal au nanoislands on polycrystalline-silicon*. Appl. Phys. Lett., **82**, pp. 4468–4470, 2003. [71](#)
- [119] U. HERR. *Metastable phases in interface controlled materials*. Contemp. Phys., **41**, pp. 93–104, 2000. [71](#)
- [120] U. HERR. *Phase stability in nanostructures*. Adv. Eng. Mat., **3**, pp. 889–893, 2001. [71](#)
- [121] A. MARTINEZ-GIL, A. ROTA, T. MAROUTIAN, B. BARTELIAN, P. BEAUVILLAIN, E. MOYEN, AND M. HANBÜCKEN. *Nano-patterned silicon surfaces for the self-organised growth of metallic nanostructures*. Superlattice Microst., **36**, pp. 235–243, 2004. [75](#)
- [122] GUILLAUME AGNUS. *Texturation de surfaces et applications : croissance auto-organisée de nanostructures*. PhD thesis, Université Paris-Sud XI, 2007. [75](#)
- [123] M.M. FAKTOR, D.G. FIDDYMENT, AND M.R. TAYLOR. *Electrochemically etched tunnels in gallium arsenide*. J. Electrochem. Soc., **122**, pp. 1566, 1975. [77](#)

- [124] G. OSKAM, A. NATARAJAN, P.C. SEARSON, AND F.M. ROSS. *The formation of porous gaas in hf solutions*. Appl. Surf. Sci., **119**, pp. 160–168, 1997. [77](#)
- [125] K. SOMOGYI. *Effects of electrochemical attack on gaas (100) surfaces*. phys. stat. sol. A, **195**, pp. 67–73, 2003. [77](#)
- [126] S. MATTHIAS, F. MÜLLER, C. JAMOIS, R.B. WEHRSPORN, AND U. GÖSELE. *Large-area three-dimensional structuring by electrochemical etching and lithography*. Adv. Mater., **16**, pp. 2166–2170, 2004. [77](#)
- [127] V. LEHMANN AND H. FÖLL. *Formation mechanism and properties of electrochemically etched trenches in n-type silicon*. J. Electrochem. Soc., **137**, pp. 653, 1990. [77](#)
- [128] V. LEHMANN. *On the origin of electrochemical oscillations at silicon electrodes*. J. Electrochem. Soc., **143**, pp. 1313, 1996. [77](#)
- [129] M. MATSUMURA K. TSUJINO. *Boring deep cylindrical nanoholes in silicon using silver nanoparticles as a catalyst*. Adv. Mater., **17**, pp. 1045–1048, 2005. [77](#), [90](#)
- [130] K. NIELSCH, J. CHOI, K. SCHWIRN, R.B. WEHRSPORN, AND U. GÖSELE. *Self-ordering regimes of porous alumina : The 10% porosity rule*. Nano Lett., **2**, pp. 677–680, 2002. [77](#)
- [131] J. CHOI, K. NIELSCH, M. REICHE, R.B. WEHRSPORN, AND U. GÖSELE. *Fabrication of monodomain alumina pore arrays with an interpore distance smaller than the lattice constant of the imprint stamp*. J. Vac. Sci. Technol. B, **21**, pp. 763–766, 2003. [77](#)
- [132] A.J. ROSENBLOOM, D.M. SIPE, Y. SHISHKIN, Y. KE, R.P. DEVATY, AND W.J. CHOYKE. *Nanoporous sic : A candidate semi-permeable material for biomedical applications*. Biomed. Microdev., **6**, pp. 261–267, 2004. [77](#)
- [133] T. MATSUMOTO, J. TAKAHASHI, T. TAMAKI, T. FUTAGI, H. MIMURA, AND Y. KANEMITSU. *Blue-green luminescence from porous silicon carbide*. Appl. Phys. Lett., **64**, pp. 226–228, 1994. [77](#)
- [134] H. MIMURA, T. MATSUMOTO, AND Y. KANEMITSU. *Blue electroluminescence from porous silicon carbide*. Appl. Phys. Lett., **65**, pp. 3350–3352, 1994. [77](#)
- [135] Y. SHISHKIN, W.J. CHOYKE, AND R.P. DEVATY. *Photoelectrochemical etching of n-type 4h silicon carbide*. J. Appl. Phys., **96**, pp. 2311–2345, 2004. [77](#)

- 
- [136] A. SAGAR, C.D. LEE, R.M. FEENSTRA, C.K. INOKI, AND T.S. KUAN. *Morphology and effects of hydrogen etching of porous sic*. J. Appl. Phys., **92**, pp. 4070–4074, 2002. [77](#)
  - [137] F. OWMAN, C. HALLIN, P. MÅRTENSSON, AND E. JANZÉN. *Removal of polishing-induced damage from 6h-sic(0001) substrates by hydrogen etching*. J. Cry. Growth, **167**, pp. 391–395, 1996. [80](#)
  - [138] D. SANDER, W. WULFHEKEL, M. HANBÜCKEN, S. NITSCHKE, J.P. PALMARI, F. DULOT, F.A. D’AVITAYA, AND A. LEYCURAS. *Preferential carbon etching by hydrogen inside hexagonal voids of 6h-sic(0001)*. Appl. Phys. Lett., **81**, pp. 3570–3572, 2002. [80](#), [82](#), [85](#)
  - [139] W. WULFHEKEL, D. SANDER, S. NITSCHKE, F. DULOT, A. LEYCURAS, AND M. HANBÜCKEN. *Regular step formation on concave-shaped surfaces on 6h-sic(0001)*. Surf. Sci., **550**, pp. 8–14, 2004. [80](#), [85](#), [86](#)
  - [140] A. NAKAJIMA, H. YOKOYA, Y. FURUKAWA, AND H. YONEZU. *Step control of vicinal 6h-sic(0001) surface by  $h_2$  etching*. J. Appl. Phys., **97**, pp. 104919–1–5, 2005. [80](#)
  - [141] A. J. VAN BOMMEL, J. E. CROMBEEN, AND A. VAN TOOREN. *Leed and auger electron observations of the sic(0001) surface*. Surf. Sci., **48**, pp. 463–472, 1975. [81](#)
  - [142] F. OWMAN AND P. MÅRTENSSON. *Stm study of the sic(0001)  $\sqrt{3}x\sqrt{3}$  surface*. Surf. Sci., **330**, pp. L639–L645, 1995. [81](#)
  - [143] T.A. KUHR, E.K. SANCHEZ, M. SKOWRONSKI, W.M. VETTER, AND M. DUDLEY. *Hexagonal voids and the formation of micropipes during sic sublimation growth*. J. Appl. Phys., **89**, pp. 4625–4630, 2001. [82](#)
  - [144] W. WULFHEKEL, D. SANDER, S. NITSCHKE, A. LEYCURAS, AND M. HANBÜCKEN. *Highly regular nanometer-sized hexagonal pipes in 6h-sic(0001)*. Appl. Phys. A, **79**, pp. 411–413, 2004. [82](#), [85](#)
  - [145] S. TANAKA, K. RAJANNA, T. ABE, AND M. ESASHI. *Deep reactive ion etching of silicon carbide*. J. Vac. Sci. Technol. B, **19**, pp. 2173–2176, 2001. [84](#)
  - [146] [http://www.mse.ufl.edu/~spear/recent\\_papers/dry\\_etch\\_sic/dry\\_etch\\_sic.htm/](http://www.mse.ufl.edu/~spear/recent_papers/dry_etch_sic/dry_etch_sic.htm/). [84](#), [88](#)

- [147] V. RAMACHANDRAN, M.F. BRADY, A.R. SMITH, AND R.M. FEENSTRA. *Preparation of atomically flat surfaces of silicon carbide using hydrogen etching*. J. Electron. Mater., **27**, pp. 308, 1998. [86](#)
- [148] P.H. YIH AND A.J. STECKL. *Residue-free reactive ion etching of silicon carbide in fluorinated plasmas*. J. Electrochem. Soc., **142**, pp. 312–319, 1996. [88](#)
- [149] G. BEHEIM AND C.S. SALUPO. *Deep rie process for silicon carbide power electronics and mems*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **622**, pp. 1–6, 2000. [89](#)
- [150] E.J. SIEM AND W.C. CARTER. *Orientation-dependent surface tension functions for surface energy minimizing calculations*. J. Mat. Sci., **40**, pp. 3107–3113, 2005. [94](#)
- [151] K.A. BRAKKE. [http ://www.susqu.edu/facstaff/b/brakke/evolver](http://www.susqu.edu/facstaff/b/brakke/evolver). [94](#)
- [152] D. CHATAIN, D. LEWIS, J.P. BALAND, AND W.C. CARTER. *Numerical analysis of the shapes and energies of droplets on micropatterned substrates*. Langmuir, **22**, pp. 4237–4243, 2006. [94](#)
- [153] E.J. SIEM AND W.C. CARTER. *The equilibrium shape of anisotropic interfacial particles*. Phil. Mag., **84**, pp. 991–1010, 2004. [94](#)





## Résumé

De nouveaux substrats nano-structurés servant de gabarits pour la croissance et l'étude des nano-objets ont été développés. Les surfaces cristallines peuvent présenter naturellement des motifs réguliers (reconstructions, sur-structures, marches sur des surfaces vicinales...) mais sur des échelles n'excédant pas quelques centaines de nm<sup>2</sup>. Or certaines mesures physiques et les éventuelles applications nécessitent de grandes aires. De nouvelles techniques ont été développées afin de créer des surfaces nano-structurées sur de larges échelles, en leur imposant un motif régulier par des procédés parallèles. Les substrats ainsi obtenus ont par la suite été fonctionnalisés et ont pu être utilisés dans diverses applications.

Dans le cas des surfaces vicinales de Si(111), les propriétés cristallographiques intrinsèques du silicium permettent d'obtenir des motifs uni-dimensionnels sous forme de paquets de marches très réguliers, parallèles entre eux et équidistants. Ces gabarits sont fonctionnalisés par un dépôt d'or forant des réseaux unidimensionnels de plots de siliciures d'or de taille monodisperse, arrangés selon le motif pré-existant, et séparés par des terrasses riches en silicium. Lors d'un dépôt de cobalt sur de telles surfaces, seuls les plots possèdent des propriétés magnétiques.

Dans le cas du carbure de silicium (SiC), des réseaux de plusieurs cm<sup>2</sup> de nano-canaux facettés, verticaux et de formes hexagonales sont créés par plusieurs méthodes. Le motif d'une membrane d'alumine poreuse est transféré par gravure ionique réactive sur la surface du SiC. Une érosion sous hydrogène à haute température donne aux pores leur forme facettée finale. Une technique alternative basée sur la réaction catalytique d'un réseau de plots de platine avec de l'hydrogène permet d'obtenir des substrats de SiC poreux à de basses températures d'érosion. Ces réseaux ont des applications potentielles dans le magnétisme et la biologie.

---

## Abstract

New nano-structured substrates being used as templates for the growth and study of nano-objects were developed. Crystalline surfaces can naturally show regular patterns (reconstructions, superstructures, steps on vicinal surfaces...) but on scales not exceeding a few hundreds of nm<sup>2</sup>. However some physical measurements and the possible applications require large surfaces. New techniques were developed in order to create nano-structured surfaces on large scales, by imposing regular pattern with parallel processes. The obtained substrates were subsequently functionalized and could be used in various applications.

In the case of vicinal surfaces of Si(111), the intrinsic crystallographic properties of silicon make it possible to obtain uni-dimensionnal patternd in the form of very regular, parallels and equidistant step-bunches. These patterns are functionalized by a subsequent gold deposition, forming uni-dimensional networks of monodisperse gold silicides dots, arranged according to the preexistant pattern, and separated by Si-rich terraces. After a cobalt deposition on such surfaces, only the dots have magnetic properties.

In the case of silicon carbide (SiC) substrates, networks of several cm<sup>2</sup> of faceted, vertical and hexagonally shaped nano-channels are obtained. The pattern of a porous alumina membrane is transferred by reactive ion etching on the SiC surface. Hydrogen etching at high temperature leads to the final faceted shape. An alternative technique based on the catalytic reaction of a platinumium dots network with hydrogen makes it possible to obtain substrates of porous SiC at lower temperatures of erosion. These networks have potential applications in magnetism and biology.